

New and known thienyl urea or isourea derivs. - used as animal growth promoters

Patent Assignee: BAYER AG (FARB )

Inventor: BERSCHAUER F; DEJONG A; HALLENBACH W; LINDEL H; SCHEER M

Abstract (Basic): DE 3529247 A

(A) Thienyl (iso)ureas of formula (Ia) are new  $n = 3-6$ ; A =  $N(R_4)CONR_5R_6$  or  $N(R_4)C(OR_5)=NR_6$ ;  $R^3 =$  (a) CN, COOR<sup>7</sup>, CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> or COR<sup>10</sup> when  $n = 3, 5$  or  $6$ , or (b) COOMe, (2-4C alkenyloxy)carbonyl, CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> or COR<sup>10</sup> when  $n = 4$ ;  $R_4 = H$  or alkyl;  $R_5$  and  $R_6 = H$ , opt. substd. alkyl, cycloalkyl, alkenyl, opt. substd. aryl or heteroaryl;  $R_7 = H$ , opt. substd. alkyl, cycloalkyl, alkenyl or opt. substd. aryl;  $R_8 = H$ , alkyl or cycloalkyl;  $R_9 = H$ , opt. substd. alkyl or opt. substd. aryl;  $R_{10} =$  opt. substd. alkyl or opt. substd. aryl.

(B) Thienyl isocyanates of formula (II) are also new, except for 3-methoxycarbonyl -2-thienyl isocyanate;  $R_1$  and  $R_2 = H$ , halogen, NO<sub>2</sub>, CN, alkoxy, alkylthio, haloalkoxy, haloalkylthio, alkoxyalkyl or opt. substd. alkyl, acyl, aroyl, or aryl, or  $R_1+R_2$  forms an opt. substd. satd. or unsatd. carbocyclic ring opt. with a carbonyl function;  $R^3 =$  COOR<sup>7</sup>, CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> or COR<sup>10</sup>;  $R^7 = H$ , opt. substd. methyl, cycloalkyl, 2-4C alkenyl or opt. substd. aryl.

USE - Use of thienyl (iso)ureas of formula (I) is 'animal productivity promoters' (specifically growth promoters) is claimed.  $R_3 =$  CN, COOR<sup>7</sup>, CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> or COR<sup>10</sup>. (79pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 202538 B

Use of thienylureas or -isoureas of the formula (I) in which A represents the radicals (Ia) and (Ib)  $R_1$  represents hydrogen, halogen, nitro, CN, alkoxy, alkylthio, halogenoalkoxy, halogenalkylthio, alkoxyalkyl or optionally substituted radicals from the group comprising alkyl, acyl, aroyl, and aryl,  $R_2$  represents hydrogen, halogen, nitro, CN, alkoxy, alkylthio, halogenoalkoxy, halogenalkylthio, alkoxyalkyl or optionally substituted radicals from the group comprising acyl, aroyl, alkyl and aryl, or  $R_1$  and  $R_2$ , together with the adjacent C atoms, represent an optionally substituted saturated or unsaturated carbocyclic or heterocyclic ring, which can optionally carry a carbonyl function,  $R_3$  represents the radicals CN, COOR<sup>7</sup>, COONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> or COR<sup>10</sup>,  $R_4$  represents hydrogen or alkyl,  $R_5$  represents, optionally substituted alkyl, cycloalkyl, alkenyl, optionally substituted aryl or heteroaryl,  $R_6$  represents hydrogen, optionally substituted alkyl, cycloalkyl, alkenyl, optionally substituted alkyl, cycloalkyl, alkenyl, or optionally substituted aryl,  $R_8$  represents hydrogen, alkyl or cycloalkyl,  $R_9$  represents hydrogen, optionally substituted alkyl or optionally substituted aryl and  $R_{10}$

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-53247

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 03 C

7/38  
7/26  
7/392

識別記号

庁内整理番号

A

7915-2H  
8910-2H

④ 公開 平成3年(1991)3月7日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全52頁)

④ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

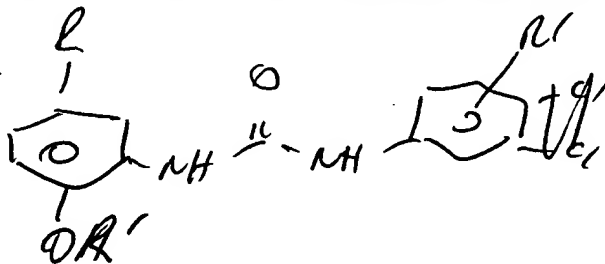
② 特 願 平1-189038

② 出 願 平1(1989)7月21日

⑦ 発 明 者 森 垣 政 和 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑦ 発 明 者 瀬 戸 信 夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑦ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地



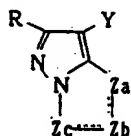
## 明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

## 2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)で表わされるカプラーを少なくとも一種含有するハロゲン化銀乳剤層中に一般式(II)で表わされる化合物の少なくとも一種および一般式(III)で表わされる化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

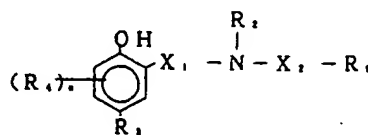
一般式(I)



式中、Rは水素原子または置換基を表わし、Za、ZbおよびZcはメチン、置換メチン、 $=N-$ または $-NH-$ のいずれかの<sup>基</sup>を表わす。Yは水素原子、現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基、または置換基を表わ

す。ただし、Yが置換基の時、Za、Zb、またはZcのいずれかはメチン基または現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基が置換した置換メチン基である。R、YまたはZa、ZbもしくはZcで2量体以上の多量体を形成してもよい。

一般式(II)



式中、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は同一でも異なってもよく、それぞれ $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ 、または単結合を

表わす。ただし、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>が同時に単結合であることはない。R<sub>1</sub>はアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルケノキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アミノ基または置換アミノ基を表わす。R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基またはスルホニル基を表わ

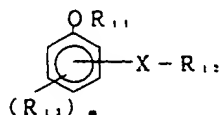
す。R<sub>1</sub>はアルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基また

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -X- \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -N-X- \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -R_1- \end{array}$$
を表わす。R<sub>1</sub>はハロゲン原子、ヘテロ環基またはR<sub>2</sub>で定義した基を表わす。nは0~3の整数を表わす。nが2~3の時、複数のR<sub>1</sub>は同一でも異なってもよい。ここで、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>1</sub>とR<sub>4</sub>、複数のR<sub>1</sub>のうち互いにオルト位にある基が互いに結合して5~7員環を形成してもよい。

一般式(Ⅲ)



式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わす。X

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -O- \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -N- \end{array}$$
を表わす。R<sub>1</sub>は水素原子またはR<sub>2</sub>で定義した基を表わす。R<sub>2</sub>はアルキルチオ基、アリールチオ基、R<sub>1</sub>で定義した基ま

収の少ない鮮やかな色素が必要である。特にマゼンタ色素の場合、400~450nm付近に副吸収を有する5-ピラゾロンアゾメチン色素よりも米国特許第3,061,432号、同第4,500,630号、特公昭47-27411号、特開昭59-171956号、同60-33552号、同60-43659号およびリサーチ・ディスクロージャー№24626等に記載のピラゾロアゾール系マゼンタカプラーから得られる色素の方が有利である。

しかしながら、これらのピラゾロアゾール系マゼンタカプラーをハロゲン化銀カラー写真感光材料で使用すると5-ピラゾロン系マゼンタカプラーと比較して光堅牢性が著しく悪い。

本発明者等は特定の構造を有する化合物がピラゾロアゾール系マゼンタカプラーから得られるマゼンタ画像の光堅牢性の改良に効果があることを見出し、米国特許第4,583,679号、同第4,735,893号、欧州公開特許第218,266号、同第298,321号、特開昭62-

たは-X-R<sub>1</sub>を表わす。mは0~4の整数を表わす。mが2以上の時、複数のR<sub>1</sub>は互いに同一でも異なってもよい。またR<sub>11</sub>とR<sub>12</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>13</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>14</sub>、R<sub>12</sub>とR<sub>13</sub>、R<sub>12</sub>とR<sub>14</sub>、R<sub>13</sub>とR<sub>14</sub>、複数のR<sub>11</sub>のうち互いにオルト位にあるR<sub>11</sub>どうしがそれぞれ互いに結合して5~7員環を形成してもよい。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、更に詳しくは分光吸収特性に優れ、光堅牢性が著しく改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

#### (従来技術)

一般にハロゲン化銀カラー写真感光材料を写真処理して得られる色像は芳香族第一級アミン現像主薬の酸化体とカプラーの反応によって形成されたアゾメチン色素またはインドアニリン色素から成る。

色再現性の良いカラー写真画像を得るには副吸

92945号等で提案してきた。

しかしながら、現像処理して生じた発色領域のうち、色素濃度の高い高発色域ではこれらの化合物によって著しく光堅牢性が改良されるが、低濃度発色域ではあまり改善されず不十分であることがわかった。しかも低濃度発色域ではマゼンタの光堅牢性がイエロー、シアンと比較して悪く、保存経時でこれら三色のカラーバランスが変化し、視覚的にマゼンタの退色がさらに強調されることがわかった。

一方、2-アシルアミノまたは2-スルホンアミドフェノール化合物を5-ピラゾロン系マゼンタカプラーの退色防止に使用することが欧州公開特許第176845号で開示されている。またピラゾロアゾール系マゼンタカプラーを含むカプラーの分散安定性、発色性、色相または堅牢性の改良を目的に電子吸引性の基を有する特定のフェノールを使用することが欧州公開特許第145342号、特開昭60-262157号、同61-279855号、同61-286853号、同62-

-25755号、同62-27737号、同62-27739号、同62-175748号等に提案されている。

しかしながら、これらの特許に具体的に記載されている化合物は分散安定性、発色性、色相に対しては効果を示すものの、光堅牢性に対してはその改良効果は不十分であつた。特に欧州公開特許第176845号に記載されている化合物はイエローの光堅牢性改良効果に優れるが、5-ピラゾロン系マゼンタカラーに対しては防止剤のないイエロー、シアン並にも改善されず不十分である。しかもピラゾロアゾールに対してはさらに効果が弱い。

(発明が解決しようとする課題)

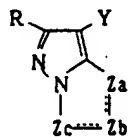
本発明の第一の目的は分光吸収特性に優れ、色再現が良く、かつ色素画像の光堅牢性が著しく改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

本発明の第二の目的は色素濃度の高い高発色濃度域と低発色濃度域の退色速度が揃う、すなわち、

一般式(Ⅲ)で表わされる化合物は高発色濃度域の光堅牢性を悪化させずに低発色濃度域の堅牢性を大巾に向上させることができることを見出し本発明を完成させるに至った。

すなわち、下記一般式(Ⅰ)で表わされるカラーを少なくとも一種含有するハロゲン化銀乳剤層中に一般式(Ⅱ)で表わされる化合物の少なくとも一種および一般式(Ⅲ)で表わされる化合物の少なくとも一種を含有させることにより前述の目的が達成されることがわかった。

一般式(Ⅰ)



式中、Rは水素原子または置換基を表わし、Za、ZbおよびZcはメチン、置換メチン、=N-または-NH-のいずれかの基を表わす。Yは水素原子、現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基、または置換基を表

発色濃度域全域にわたって退色のバランスが変化しないハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

本発明の第三の目的はイエロー、マゼンタ、シアンの三色の退色においてカラーバランスが変化しないハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

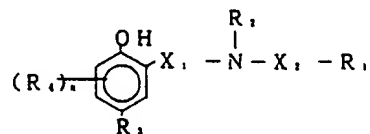
本発明の第四の目的は光、熱、温度に対して白地部分のイエローステイン、着色ステインの発生の少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者等はさらに精力的に種々の検討を重ねた。その結果、一般式(Ⅱ)で表わされる化合物に対して公知のフェノール、ハイドロキノン系退色防止剤を併用すると、一般式(Ⅱ)で表わされる化合物を単独で使用した場合と比較し、発色濃度域全域にわたつた光堅牢性が劣るか、または低発色濃度域では光堅牢性が改良されても高発色濃度域では逆に光堅牢性が悪化する中で特異的に一

わす。ただし、Yが置換基の時、Za、Zb、またはZcのいずれかはメチン基または現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基が置換した置換メチン基である。R、YまたはZa、ZbもしくはZcで2量体以上の多量体を形成してもよい。

一般式(Ⅱ)



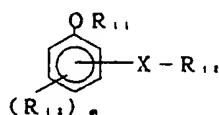
式中、X1およびX2は同一でも異なってもよく、それぞれ-C(=O)-、-SO-、または単結合を

表わす。ただし、X1とX2が同時に単結合であることはない。R1はアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルケノキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アミノ基または置換アミノ基を表わす。R2は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基またはスルホニル基を表わ

す。R<sub>1</sub>はアルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基また

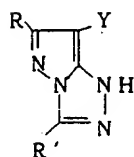
$\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ -X- \\ | \\ R_1 \end{array}$ は-X-、-N-X-、-R<sub>1</sub>を表わす。R<sub>1</sub>はハロゲン原子、ヘテロ環基またはR<sub>1</sub>で定義した基を表わす。nは0~3の整数を表わす。nが2~3の時、複数のR<sub>1</sub>は同一でも異なってもよい。ここで、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>とR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>2</sub>、複数のR<sub>1</sub>のうち互いにオルト位にある基が互いに結合して5~7員環を形成してもよい。

一般式(III)

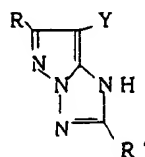


式中、R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わす。X

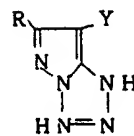
$\begin{array}{c} R_{13} \\ | \\ -O- \\ | \\ -N- \\ | \\ R_{14} \end{array}$ は-O-または-N-を表わす。R<sub>13</sub>は水素原子またはR<sub>13</sub>で定義した基を表わす。R<sub>14</sub>はアルキルチオ基、アリールチオ基、R<sub>14</sub>で定義した基ま



(Ic)



(Id)

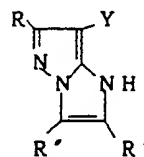


(Ie)

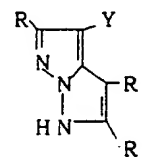
(Ia)から(Ie)までの一般式における置換基を詳細に説明する。R、R'およびR''は、脂肪族基、芳香族基、複素環基またはカップリング離脱基を表わし、これらの基はさらに、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、2-メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、2, 4-ジ-tert-

たは-X-R<sub>11</sub>を表わす。mは0~4の整数を表わす。mが2以上の時、複数のR<sub>11</sub>は互いに同一でも異なってもよい。またR<sub>11</sub>とR<sub>11</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>12</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>13</sub>、R<sub>12</sub>とR<sub>12</sub>、R<sub>12</sub>とR<sub>13</sub>、R<sub>13</sub>とR<sub>13</sub>、複数のR<sub>11</sub>のうち互いにオルト位にあるR<sub>11</sub>同士がそれぞれ互いに結合して5~7員環を形成してもよい。

一般式(I)で表わされるカブラーのうち、好ましいものは一般式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)および(Ie)で表される。

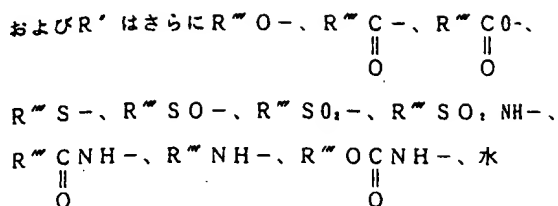


(Ia)



(Ib)

アミルフェノキシ、2-クロロフェノキシ、4-シアノフェノキシ)、アルケニルオキシ基(例えば、2-プロベニルオキシ)、アシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル)、エステル基(例えば、ブトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、アセトキシ、ベンゾイルオキシ、ブトキシスルホニル、トルエンスルホニルオキシ)、アミド基(例えば、アセチルアミノ、メタンスルホンアミド、ジプロピルスルファモイルアミノ)、カルバモイル基(例えば、ジメチルカルバモイル、エチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、ブチルスルファモイル)、イミド基(例えば、サクシンイミド、ヒダントイニル)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、ジメチルウレイド)、脂肪族もしくは芳香族スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、フェニルスルホニル)、脂肪族もしくは芳香族チオ基(例えば、エチルチオ、フェニルチオ)、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基、スルホ基、ハロゲン原子などから選ばれた基で置換されていてもよい。R、R'、



素原子、ハロゲン原子、シアノ基、イミド基であつてもよい。(R'' は、アルキル基、アリール基および複素環基を表わす)。

R、R' およびR'' はさらに、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド基またはスルファモイルアミノ基であつてもよく、これらの基の窒素原子はR~R' に対して許容された置換基で置換されていてもよい。これらのうち、アルキル基、分岐アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ウレイド基等が好ましい。

Y は一般式(1)で定義された基を表わし、Y で表わされる置換基はR、R' またはR'' と同義の基である。

Y が現像主薬の酸化体とのカップリング反応において離脱し得る基(以下、カップリング離脱基

ニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ)、アシルアミノ基(例えば、ジクロロアセチルアミノ、ヘptaフルオロブチルアミノ)、脂肪族もしくは芳香族スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド)、アルコキシカルボニルオキシ基、(例えば、エトキシカルボニルオキシ、ベンジルオキシカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ)、脂肪族・芳香族もしくは複素環チオ基(例えば、エチルチオ、フェニルチオ、テトラゾリルチオ)、カルバモイルアミノ基(例えば、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、5員もしくは6員の含窒素複素環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、1,2-ジヒドロ-2-オキソ-1-ピリジリル)、イミド基(例えば、スクシンイミド、ヒダントイニル)芳香族アゾ基(例えば、フェニルアゾ)などがある。本発明のカップリング離脱基は、現像抑制剤、現像促進剤、脱銀促進剤等の

とよぶ)を表すとき、該カップリング離脱基は酸素、窒素もしくは硫黄原子を介してカップリング活性炭素原子と脂肪族基、芳香族基、複素環基、脂肪族・芳香族もしくは複素環スルホニル基、脂肪族・芳香族もしくは複素環カルボニル基とを結合するような基、ハロゲン原子、芳香族アゾ基などであり、これらのカップリング離脱基に含まれる脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基は、R~R' で許容される置換基で置換されていてもよい。

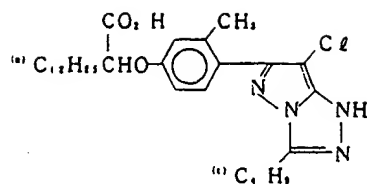
カップリング離脱基の具体例を挙げると、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルコキシ基(例えば、エトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエトキシ、メトキシエチルカルバモイル、カルボキシプロピルオキシ、メチルスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、4-クロロフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、脂肪族もしくは芳香族スルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホ

写真的有用基を含んでいてもよい。これらのうち、ハロゲン原子とアリールチオ基は特に好ましい。

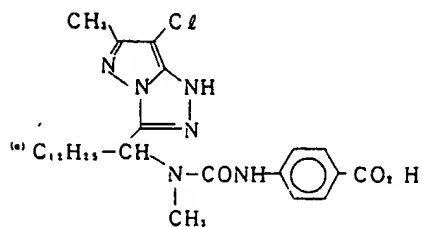
一般式(1a)~(1e)で表わされるカブラーのうち、本発明の効果の点で一般式(1c)と(1d)で表わされるものが好ましい。

以下に一般式(1)で表わされるカブラーの具体例を示す。

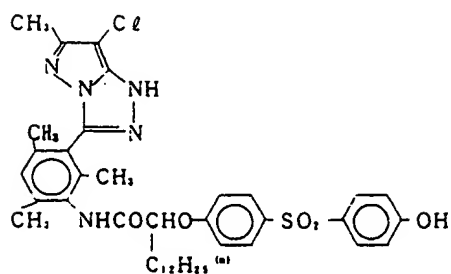
M-1



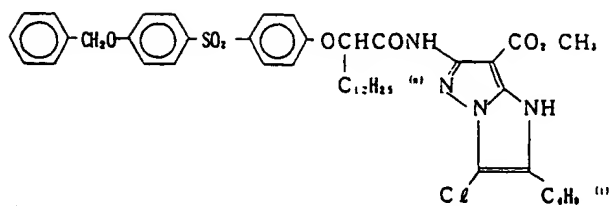
M-2



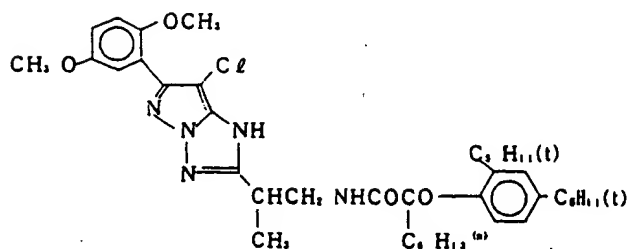
M-3



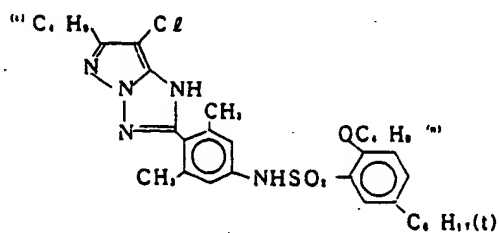
M-6



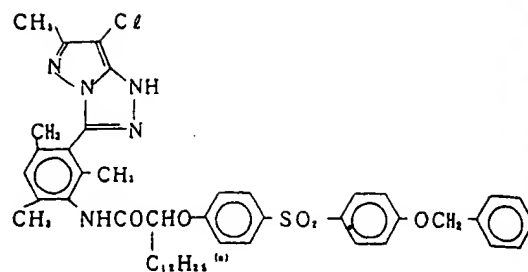
M-7



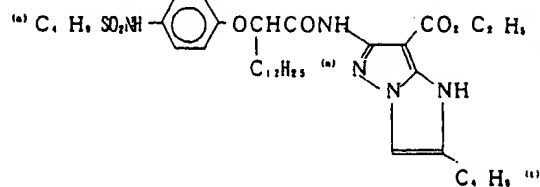
M-8



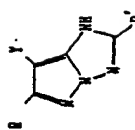
M-4


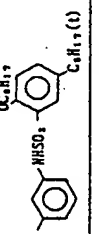
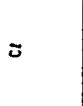
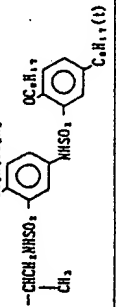
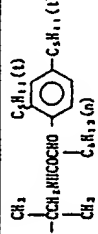
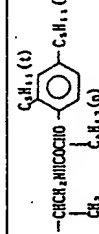


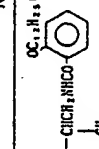
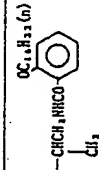
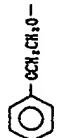
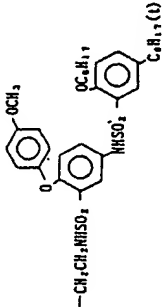
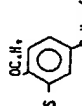
M-5

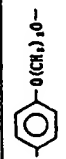
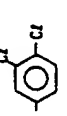
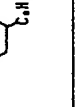
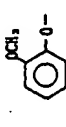
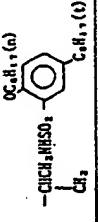


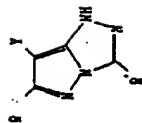
化合物	R	R'	Y
M-9	CH <sub>3</sub> -	$\begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_{11} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Cl
M-10	同上	$\begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_{11} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	同上
M-11	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	$\begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_{11} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$

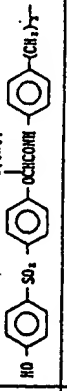


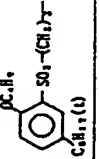
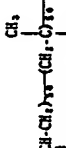
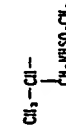



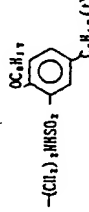
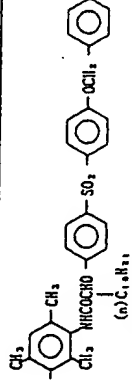
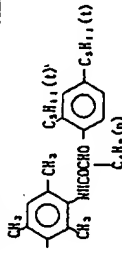
化合物	R	R'	Y
M-12			
M-13	CH <sub>3</sub> -		Cl
M-14	同上		同上
M-15	同上		同上




化合物	R	R'	Y
M-16	CH <sub>3</sub> -		Cl
M-17	同上		同上
M-18			
M-19	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-	同上	同上

化合物	R	R'	Y
M-20			
M-21			Cl

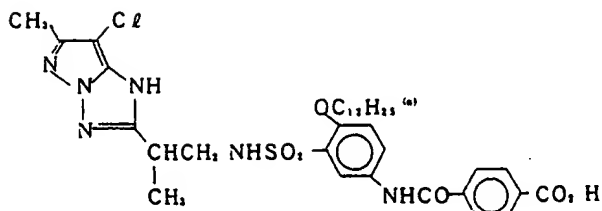


化合物	R	R'	Y
M-22	CH <sub>3</sub> -		Cl
M-23	同上		同上
M-24			同上
M-25			同上

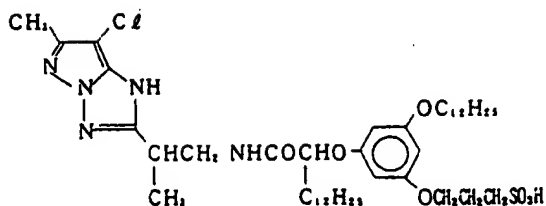
化合物	R	R'	Y
M-26			Cl
M-27	CH <sub>3</sub> -		同上
M-28	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-		同上

化合物	R	R'	Y
M-29			Cl
M-30	CH <sub>3</sub> -		同上

M-31



M-32



本発明に用いられる一般式(Ⅰ)で表わされるピラゾロアゾール系マゼンタカブラーの具体例および合成法等は、特開昭59-1625485号、同60-43659号、同59-171956号、同60-33552号、同60-172982号、同61-292143号、同63-231341号、同63-291058号、米国特許第3,061,432号、同4,728,598号等に記載されている。

一般式(Ⅱ)で表わされる化合物をさらに詳細に説明する。

一般式(Ⅱ)においてX<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は同一でも異なってもよく、それぞれ-C(=O)-、-SO<sub>2</sub>-

または単結合を表す。ただし、X<sub>1</sub>とX<sub>2</sub>が同時に単結合であることはない。R<sub>1</sub>はアルキル基(直鎖、分岐鎖もしくは環状の置換もしくは無置換のアルキル基で、例えばメチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、オクチル、デシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル)、ア

を表わす。R' はアルキル基、アリール基または

$\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -N-X, -R_1 \end{array}$  を表わし、R' はR' で定義した基を表わす。

一般式(II-a)で表わされる化合物のうち、特にXが $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ である場合が好ましい。

一般式(III)で表わされる化合物をさらに詳細に説明する。

一般式(III)においてR<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>は一般式(II)のR<sub>11</sub>と同じ意味でアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。Xは

$\begin{array}{c} R_{11} \\ | \\ -O- \text{または} -N- \end{array}$  を表わす。R<sub>11</sub>は水素原子またはR' で定義した基を表わす。R<sub>12</sub>はアルキルチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ、イソアミルチオ、シクロヘキシルチオ、オクチルチオ、ヘキサデシルチオ、オクタデシルチオ、ベンジルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、ナフチルチオ)、R<sub>11</sub>で定義した基または

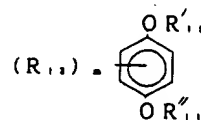
$-X-R_{12}$ を表わす。mは0~4の整数を表わす。

mが2以上の時、複数のR<sub>12</sub>は互いに同一でも異なってもよい。またR<sub>11</sub>とR<sub>12</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>13</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>14</sub>、R<sub>12</sub>とR<sub>13</sub>、R<sub>12</sub>とR<sub>14</sub>、R<sub>13</sub>とR<sub>14</sub>、複数のR<sub>12</sub>のうち互いにオルト位にあるR<sub>12</sub>同士がそれぞれ互いに結合して5~7員環を形成してもよい。

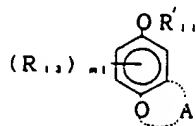
一般式(III)で表わされる化合物のうち、本発明の効果の点で $-X-R_{12}$ が $-OR_{11}$ に対してオルト位またはパラ位にある化合物が好ましい。

さらに好ましくは下記一般式(III-a)~(III-e)で表わされる化合物である。

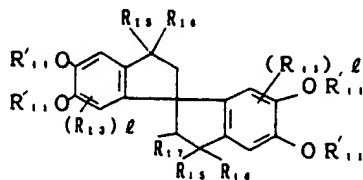
一般式(III-a)



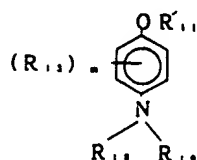
一般式(III-b)



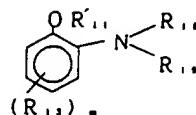
一般式(III-c)



一般式(III-d)



一般式(III-e)



一般式(III-a)~(III-e)においてR<sub>11</sub>、R'、R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>は互いに同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表わし、R<sub>12</sub>はさらに水素原子を表わす。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子、アルキル基またはアリール基を表わす。Aは5~6員環を形成する非金属原子群を表わす。R<sub>12</sub>およびmは一般式(III)で定義したと同じ意味を表わす。m<sub>1</sub>は0~3の整数を表わし、ℓは0~2の整数を表わす。m、m<sub>1</sub>、ℓのそれぞれが2以上の時、複数のR<sub>12</sub>は同一でも異なってもよい。

一般式(III-b)においてR<sub>11</sub>とR<sub>12</sub>が互いに結合して5~6員環を形成してもよく、一般式

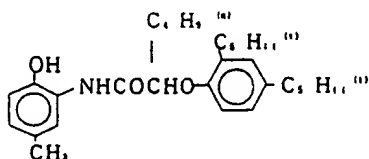
(Ⅲ-d) および (Ⅲ-e) において  $R_{11}$  と  $R_{12}$ 、 $R_{11}$  と  $R_{13}$  が互いに結合して 5～6 員環を形成してもよい。

一般式 (Ⅲ-a) ～ (Ⅲ-e) で表わされる化合物のうち、さらに好ましい化合物は一般式 (Ⅲ-a) ～ (Ⅲ-c) で表わされる化合物である。

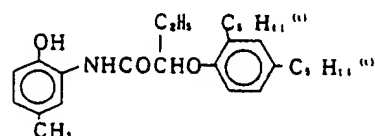
一般式 (Ⅱ) および (Ⅲ) で定義した各基のうち、アルキル、アリールまたはヘテロ環部を有する基はさらに置換基で置換されていてもよい。これらの置換基としては例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルケノキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、ヒドロキシ基、アミノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルオキシ基、シリルオキシ基、ホスホニル基、スルフィニル基、スルホ基、カルボキシ基、エステル基などがある。

以下に一般式 (Ⅱ) で表わされる化合物の具体例を示すが、これによつて本発明が限定されることはない。

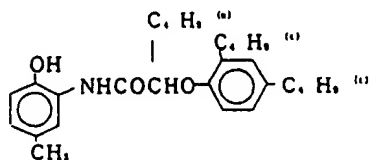
(Ⅱ-1)



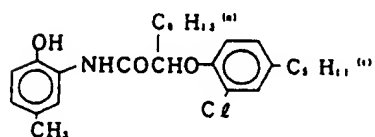
(Ⅱ-5)



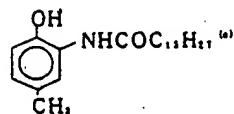
(Ⅱ-2)



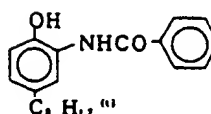
(Ⅱ-6)



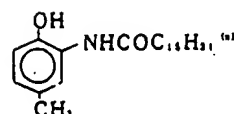
(Ⅱ-3)



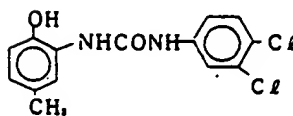
(Ⅱ-7)



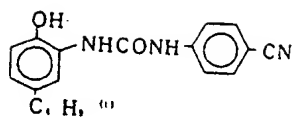
(Ⅱ-4)



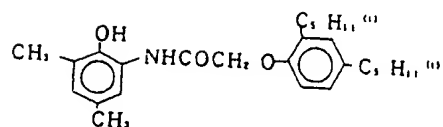
(Ⅱ-8)



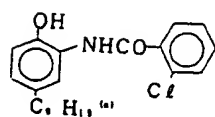
(II-9)



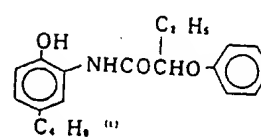
(II-13)



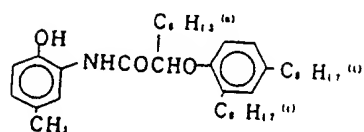
(II-10)



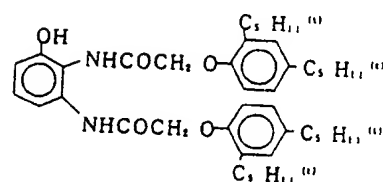
(II-14)



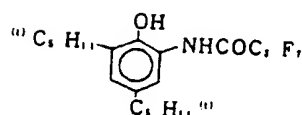
(II-11)



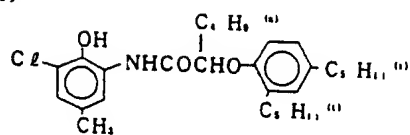
(II-15)



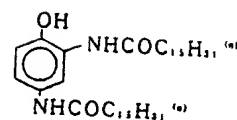
(II-12)



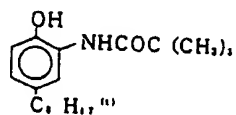
(II-16)



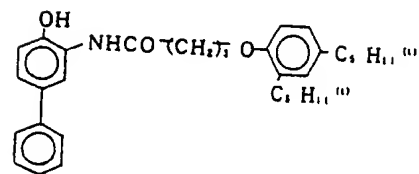
(II-20)



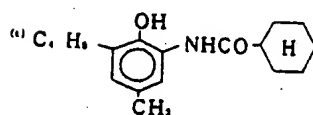
(II-17)



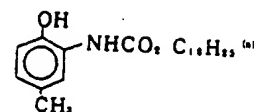
(II-21)



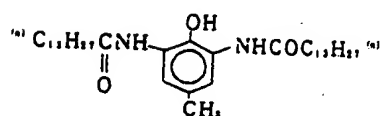
(II-18)



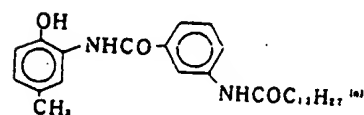
(II-22)



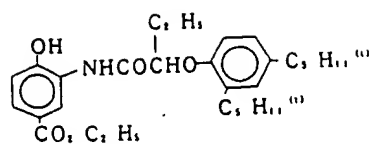
(II-19)



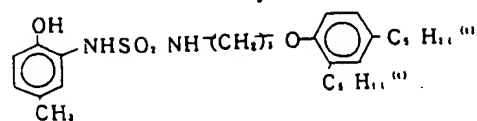
(II-23)



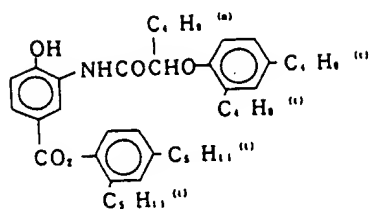
(II-24)



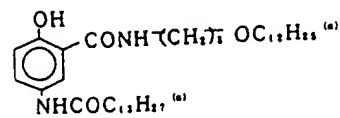
(II-28)



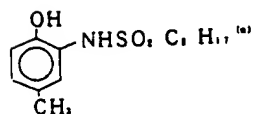
(II-25)



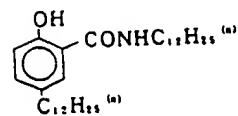
(II-29)



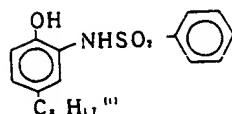
(II-26)



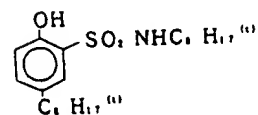
(II-30)



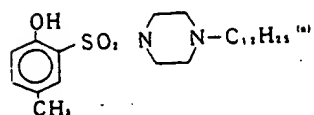
(II-27)



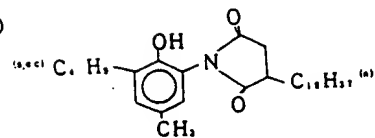
(II-31)



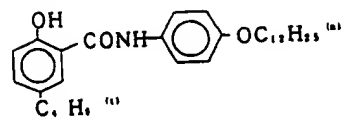
(II-32)



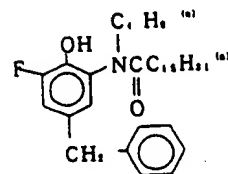
(II-36)



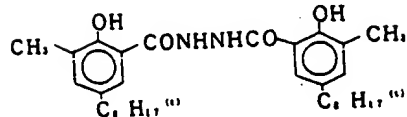
(II-33)



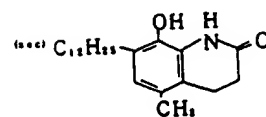
(II-37)



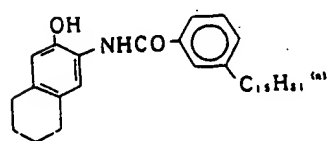
(II-34)



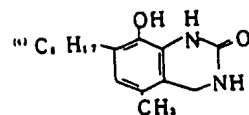
(II-38)



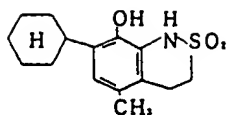
(II-35)



(II-39)



(II-40)



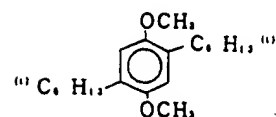
(II-41)



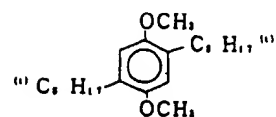
本発明の一般式(II)で表わされる化合物は欧州公開特許第176845号に記載の方法またはそれに準じた方法で合成することができる。

以下に一般式(III)で表わされる化合物の具体例を示すが、これによつて本発明が限定されることはない。

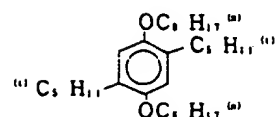
(III-1)



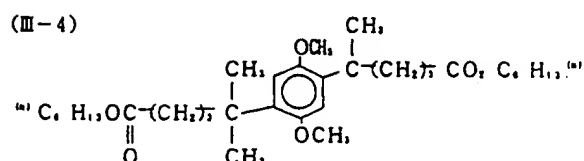
(III-2)



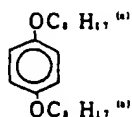
(III-3)



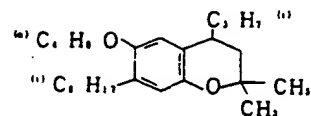
(III-4)



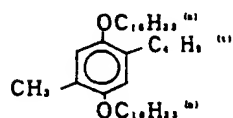
(III-5)



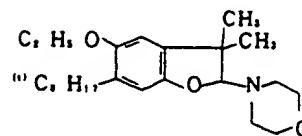
(III-9)



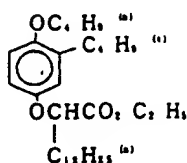
(III-6)



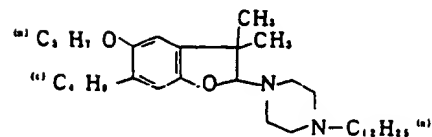
(III-10)



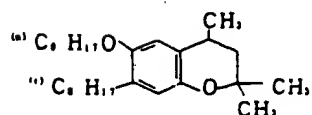
(III-7)



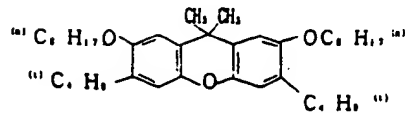
(III-11)



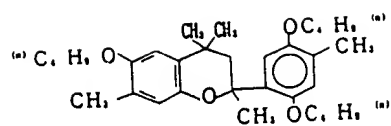
(III-8)



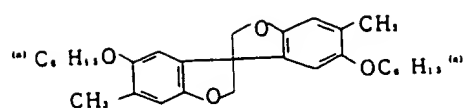
(III-12)



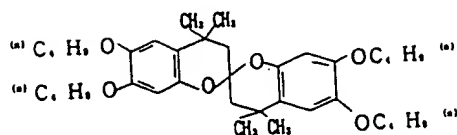
(III-13)



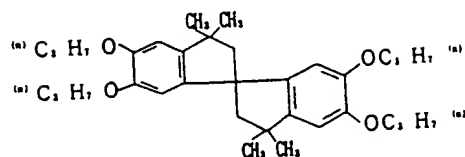
(III-17)



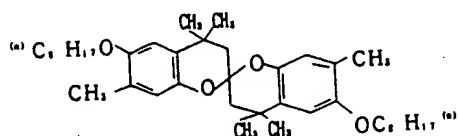
(III-14)



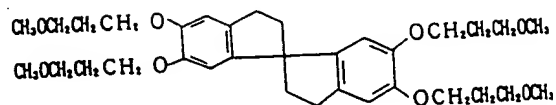
(III-18)



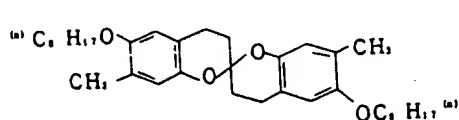
(III-15)



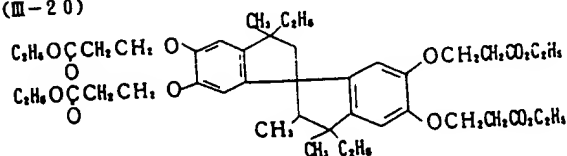
(III-19)



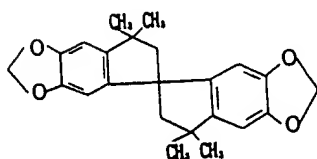
(III-16)



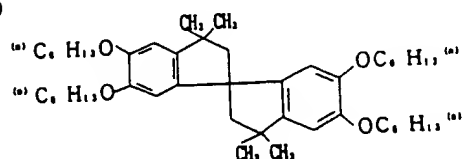
(III-20)



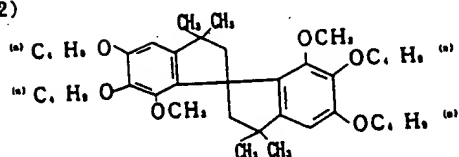
(III-21)



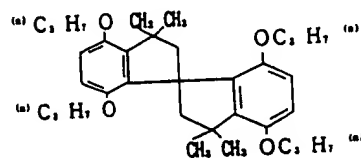
(III-24)



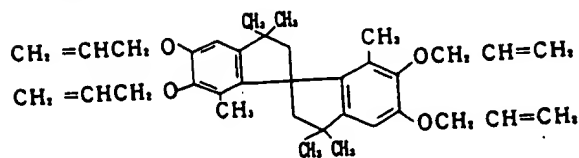
(III-22)



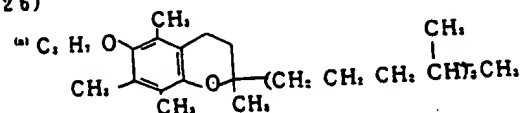
(III-25)



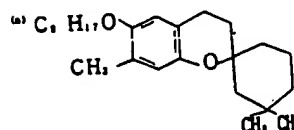
(III-23)



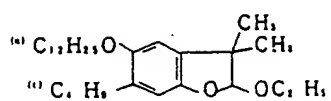
(III-26)



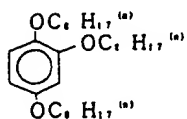
(III-27)



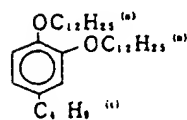
(III-28)



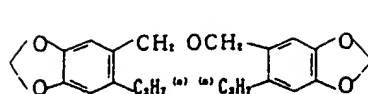
(III-29)



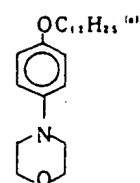
(III-30)



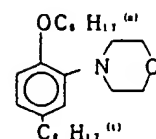
(III-31)



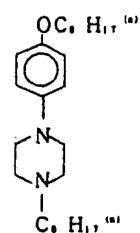
(III-32)



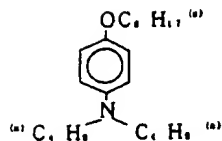
(III-33)



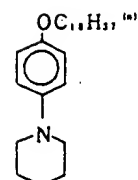
(III-34)



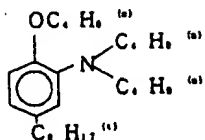
(III-35)



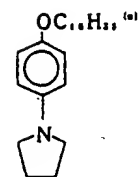
(III-39)



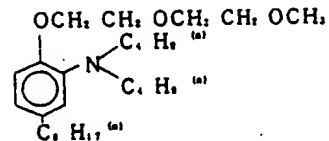
(III-36)



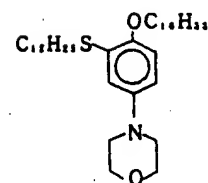
(III-40)



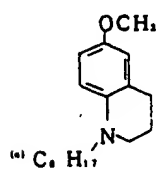
(III-37)



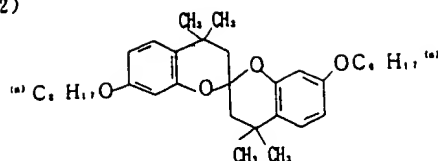
(III-41)



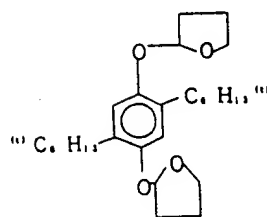
(III-38)



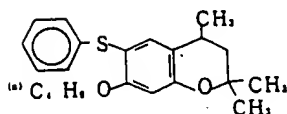
(III-42)



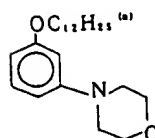
(III-45)



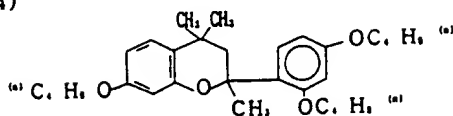
(III-43)



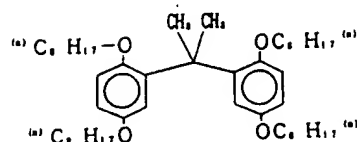
(III-46)



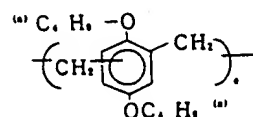
(III-44)



(III-47)



(III-48)



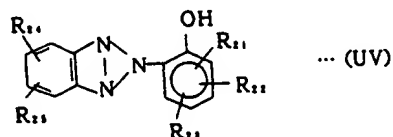
本発明の一般式(Ⅲ)で表わされる化合物は米国特許第4,360,589号、同第4,332,836号、同第4,155,765号、同第4,483,918号に記載の方法またはそれに準じた方法で容易に合成することができる。

本発明の一般式(Ⅱ)および(Ⅲ)で表わされる化合物の添加量はそれぞれカプラー1モル当たり  $1 \times 10^{-1} \sim 10$  モルが好ましく、より好ましくは  $3 \times 10^{-1} \sim 5$  モルである。これより少ないと本発明の効果を奏しにくく、多いと発色反応に阻害を起こしたりする。一般式(Ⅱ)と(Ⅲ)で表わされる化合物の組合せて使用する比率(一般式(Ⅱ)/一般式(Ⅲ))は  $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-1}$  が好ましく、より好ましくは0.1~1.0である。

本発明において、さらに紫外線吸収剤の少なくとも一種と組合せて使用すると本発明の効果をいっそう高める事ができる。

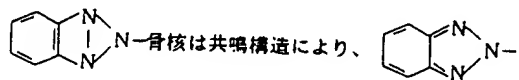
紫外線吸収剤は任意の層に添加することができる。好ましくは、本発明で使用するシアンカプラー含有層中又は隣接層に紫外線吸収剤を含有せし

める。本発明に使用しうる紫外線吸収剤は、リサーチ・ディスクロージャー誌No 17643の第ⅧのC項に列挙されている化合物群であるが、好ましくは下記的一般式(UV)で表わされるベンゾトリアゾール誘導体である。



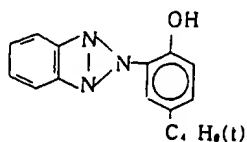
式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、及び $R_5$ は同一又は異なつていてもよく、水素原子または置換基を表わす。この置換基としては、一般式(Ia~Ie)で説明したR、R'およびR''で定義した置換基が適用される。 $R_1$ と $R_2$ は閉環して炭素原子からなる5若しくは6員の芳香族環を形成してもよい。これらの基や芳香族環は置換基でさらに置換されていてもよい。

上記一般式(UV)で表わされる化合物は、単独または2種以上を混合使用できる。以下に本発明に於て使用しうる紫外線吸収剤の代表的な化合物例を記す。これらの化学構造式中、

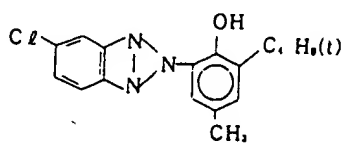


なる構造もとらう。

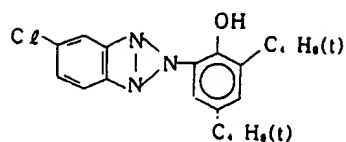
(UV-1)



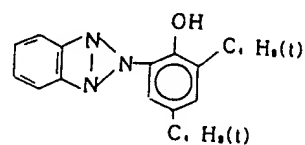
(UV-2)



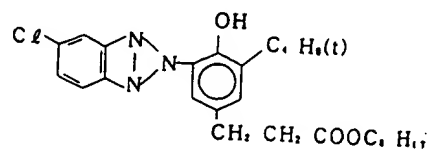
(UV-3)



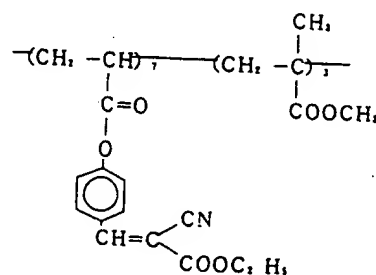
(UV-4)



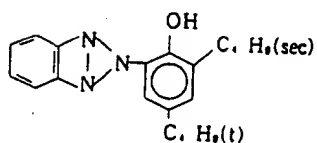
(UV-5)



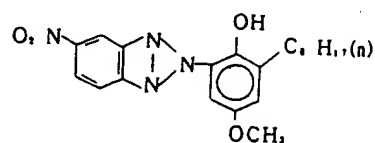
(UV-6)



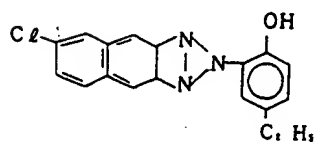
(UV-7)



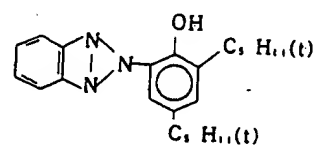
(UV-11)



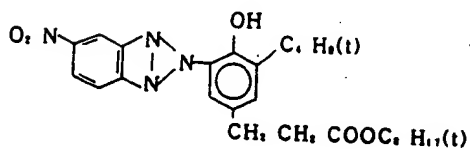
(UV-8)



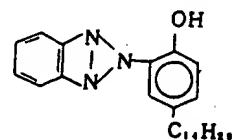
(UV-12)



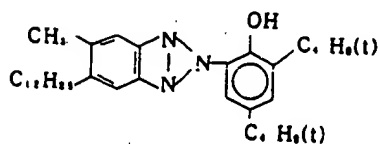
(UV-9)



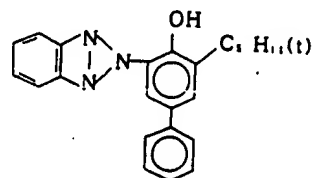
(UV-13)



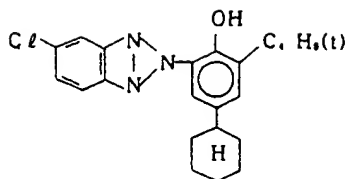
(UV-10)



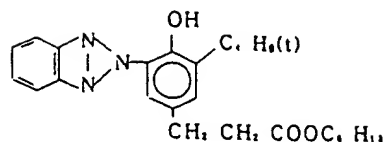
(UV-14)



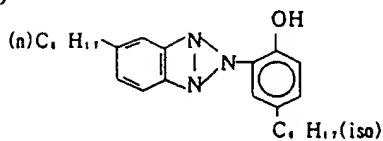
(UV-15)



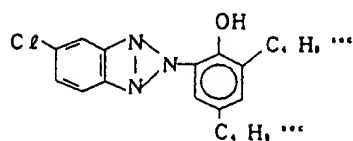
(UV-19)



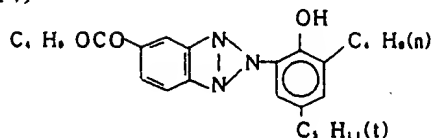
(UV-16)



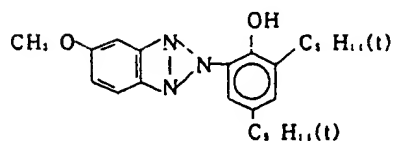
(UV-20)



(UV-17)



(UV-18)



前記一般式(UV)で表わされる化合物の合成法あるいはその他の化合物例は、特公昭44-29620号、特開昭50-151149号、特開昭54-95233号、米国特許第3,766,205号、EP0057160号、リサーチ・ディスクロージャー誌22519(1983年)などに記載されている。また特開昭58-111942号、同58-178351号(英国特許2118315A)、米国特許4,455,368号、特開昭59-19945号および特開昭59-23344号(英国特許2127569A)に記載された高分子量の紫外線吸収剤を使用することもでき、その具体例をUV-6に示した。低分子と高分子の紫外線吸収剤を併用することもできる。

紫外線吸収剤の塗布量は、色素画像に光安定性を付与するに足る量であればよいが、あまりに多量用いるとカラー写真感光材料の未露光部(白地部)に黄変をもたらすことがあるので、通常好ましくは $1 \times 10^{-4}$ モル/㎡ $\sim 2 \times 10^{-3}$ モル/㎡、

特に好ましくは $5 \times 10^{-4}$ モル/㎡ $\sim 1.5 \times 10^{-3}$ モル/㎡の範囲に設定される。

現像処理後のカラー写真感光材料の膜中に残存する処理液成分、なかでも特に芳香族アミン系現像薬によって処理後の保存中に着色ステインが発生する。本発明ではこの着色ステインの発生を防止するために(1)または(2)で定義される化合物を単独またはそれらを併用して使用すると好ましい。本発明の一般式(I)~(III)で表わされる化合物と組合せることにより保存性改良効果がいつそう改良される。

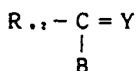
- (1) 発色現像処理後にカラー写真感光材料中に残存する芳香族アミン系発色現像薬と化学結合して化学的に不活性で実質的に無色の化合物を生成する化合物
  - (2) 発色現像処理後にカラー写真感光材料中に残存する芳香族アミン系発色現像薬の酸化体と化学結合して化学的に不活性で実質的に無色の化合物を生成する化合物
- (1)で定義される化合物のうち、好ましい化合物

はp-アニシジンとの二次反応速度定数 $k_2$  (トリオクチルフォスフェート中80℃)が $1.0 \text{ l} / \text{mol} \cdot \text{sec.} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ l} / \text{mol} \cdot \text{sec.}$ である化合物である。この速度定数は欧州公開特許第258662号に記載の方法で測定することができる。このような化合物のより好ましいものは下記一般式(E-I)または(E-II)で表わすことができる。

一般式(E-I)



一般式(E-II)



式中、 $R_{n-1}$ および $R_n$ はそれぞれ脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表わす。 $n$ は1または0を表わす。 $A$ は芳香族アミン系現像薬と反応して化学結合を形成する基を表わし、 $X$ は芳香族アミン系現像薬と反応して離脱する基を表わす。 $B$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基またはスルホニル基を表わす。 $Y$ は芳香

族アミン系現像薬が一般式(E-II)で表わされる化合物に対して付加するのを促進する基を表わす。ここで $R_{n-1}$ と $X$ 、 $Y$ と $R_n$ または $B$ とが互いに結合して環状構造となつてもよい。

残存する芳香族アミン系現像薬と化学結合する方式のうち、代表的なものは置換反応と付加反応である。

(2)で定義される化合物のうち好ましいものは一般式(F)で表わすことができる。

一般式(F)

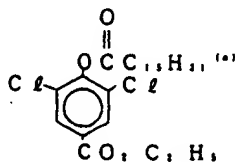


式中、 $R$ は脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表わす。 $Z$ は求核性の基または感光材料中で分解して求核性の基を放出する基を表わす。

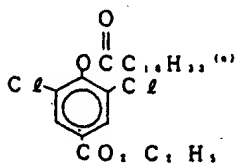
一般式(F)で表わされる化合物は $Z$ がPearsonの求核性 $^{\circ}\text{CH}$ , I値( $R. G. Pearson$ , et al., J. Amer. Chem. Soc., 90, 319 (1968))が5以上の基かまたは感光材料中で分解して $^{\circ}\text{CH}$ , I値が5以上の基を放出する基が好ましい。

以下に前記の(1)または(2)で定義される化合物の代表例を示すが、これによつて本発明に使用される化合物が限定されるものではない。

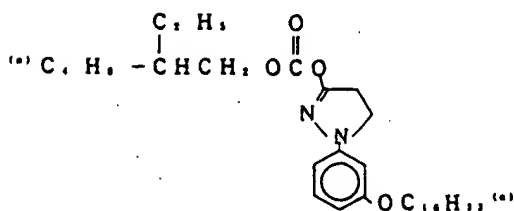
(E-1)



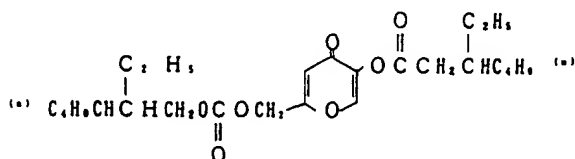
(E-2)



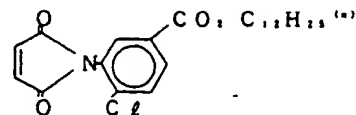
(E-3)



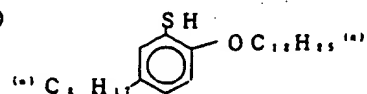
(E-4)



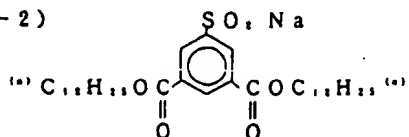
(E-5)



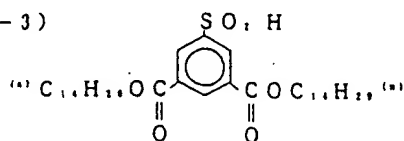
(F-1)



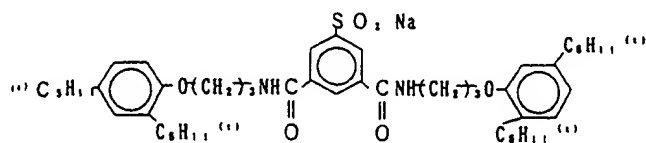
(F-2)



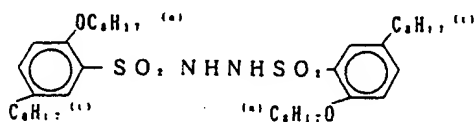
(F-3)



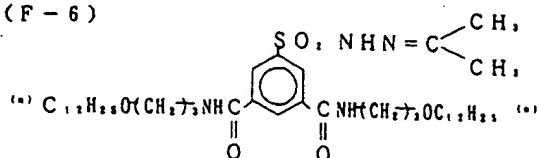
(F-4)



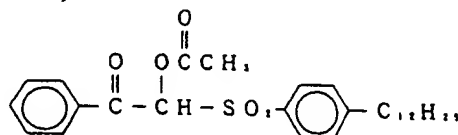
(F-5)



(F-6)



(F-7)



前記の(1)または(2)で定義される化合物の他の好ましい化合物例および合成法は米国特許第4,704,350号、同4,770,987号、欧州公開特許第230,048号、同第255,722号、同第258,662号、同第277,589号、同第298,321号等に記載されている。

前記の(1)または(2)で定義される化合物はそれぞれ単独で使用してもよいが併用すると効果が高ま

る点で好ましい。

前記の(1)または(2)で定義される化合物のうち、低分子量のもの、もしくは水にとけやすいものは現像処理工程の処理浴中に添加し感光材料中に取り込ませてよい。好ましくは感光材料を製造する段階で感光材料中に添加する方法である。

一方、一般式(G)で表わされる化合物は用いるカプラーとともに感光材料を製造する段階で感光材料中に添加するのが好ましい。

前記の(1)または(2)で定義される化合物の添加量はカプラー1モル当り $1 \times 10^{-2}$ ~10モルが好ましく、より好ましくは $3 \times 10^{-2}$ ~5モルである。

本発明のカラー写真感光材料は、支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層および赤感性ハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層ずつ塗設して構成することができる。一般のカラー印画紙では、支持体上に前出の順で塗設されているのが普通であるが、これと異なる順序であつても良い。また、赤外感光性ハロゲン化銀

乳剤層を前記の乳剤層の少なくとも一つの替りに用いることができる。これ等の感光性乳剤層には、それぞれの波長域に感度を有するハロゲン化銀乳剤と、感光する光と補色の関係にある色素—すなわち青に対するイエロー、緑に対するマゼンタそして赤に対するシアン—を形成する所謂カラーカプラーを含有させることで減色法の色再現を行うことができる。ただし、感光層とカプラーの発色色相とは、上記のような対応を持たない構成としても良い。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤としては、実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀もしくは塩化銀よりなるものを好ましく用いることができる。ここで実質的に沃化銀を含まないとは、沃化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下のことを言う。乳剤のハロゲン組成は粒子間で異なつていても等しくても良いが、粒子間で等しいハロゲン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易である。また、ハロゲン化銀乳剤粒子内部のハロゲン組成分布につい

ては、ハロゲン化銀粒子のどの部分をとつても組成の等しい所謂均一型構造の粒子や、ハロゲン化銀粒子内部のコア（芯）とそれを取り囲むシェル（殻）（一層または複数層）とでハロゲン組成の異なる所謂積層型構造の粒子あるいは、粒子内部もしくは表面に非層状にハロゲン組成の異なる部分を有する構造（粒子表面にある場合は粒子のエッジ、コーナーあるいは面上に異組成の部分が接合した構造）の粒子などを適宜選択して用いることができる。高感度を得るには、均一型構造の粒子よりも後二者のいずれかを用いることが有利であり、耐圧力性の面からも好ましい。ハロゲン化銀粒子が上記のような構造を有する場合には、ハロゲン組成において異なる部分の境界部は、明確な境界であつても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であつても良く、また積極的に連続的な構造変化を持たせたものであつても良い。これ等の塩臭化銀乳剤のハロゲン組成については任意の臭化銀／塩化銀比率のものを用いることができる。この比率は目的に応じて広い範囲を取

上の高塩化銀乳剤においても、粒子内のハロゲン組成の分布の小さい均一型構造の粒子を用いることも好ましく行われる。

また、現像処理液の補充量を低減する目的でハロゲン化銀乳剤の塩化銀含有率を更に高めることも有効である。この様な場合にはその塩化銀含有率が98モル％～100モル％であるような、ほぼ純塩化銀の乳剤も好ましく用いられる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとつたもの）は、0.1 $\mu$ m～2 $\mu$ mが好ましい。

また、それらの粒子サイズ分布は変動係数（粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの）20％以下、望ましくは15％以下の所謂単分散なものが好ましい。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することが好ましく行われる。

り得るが、塩化銀比率が2％以上のものを好ましく用いることができる。

また、迅速処理に適した感光材料には塩化銀含有率の高い所謂高塩化銀乳剤が好ましく用いられる。これ等高塩化銀乳剤の塩化銀含有率は90モル％以上が好ましく、95モル％以上が更に好ましい。

こうした高塩化銀乳剤においては臭化銀局在層を先に述べたような層状もしくは非層状にハロゲン化銀粒子内部および／または表面に有する構造のものが好ましい。上記局在相のハロゲン組成は、臭化銀含有率において少なくとも10モル％のものが好ましく、20モル％を越えるものがより好ましい。そして、これらの局在層は、粒子内部、粒子表面のエッジ、コーナーあるいは面上にあることができるが、一つの好ましい例として、粒子のコーナー部にエピタキシャル成長したものを挙げることができる。

一方、感光材料が圧力を受けたときの感度低下を極力抑える目的で、塩化銀含有率90モル％以

写真乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体あるいは八面体のような規則的な（regular）結晶形を有するもの、球状、板状などの変則的な（irregular）結晶形を有するもの、あるいはこれらの複合形を有するものを用いることができる。また、種々の結晶形を有するものの混合したものからなつていても良い。本発明においてはこれらの中でも上記規則的な結晶形を有する粒子を50％以上、好ましくは70％以上、より好ましくは90％以上含有するのが良い。

また、これら以外にも平均アスペクト比（円換算直径／厚み）が5以上、好ましくは8以上の平板状粒子が投影面積として全粒子の50％を越えるような乳剤も好ましく用いることができる。

本発明に用いる塩臭化銀乳剤は、P. Glafkides 著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著 *Photographic Emulsion Chemistry* (Focal Press社刊、1966年)、V. L. Zelikman et al

著 Making and Coating Photographic Emulsion (Focal Press 社刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでも良く、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、およびそれらの組み合わせなどのいずれの方法を用いても良い。粒子を銀イオン過剰の雰囲気の下において形成させる方法(所謂逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成すなわち液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわち所謂コントロール・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、その乳剤粒子形成もしくは物理熟成の過程において種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。使用する化合物の例としては、カドミウム、亜鉛、鉛、銅、タリウムなどの塩、あるいは第Ⅷ族元素

い。このとき用いられる分光増感色素としては例えば、F. M. Harmer著 Heterocyclic compounds - Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons (New York, London) 社刊、1964年)に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例は、前出の特開昭62-215272号公報明細書の第22頁上欄～第38頁に記載のものが好ましく用いられる。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は前出の特開昭62-215272号公報明細書の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。

本発明に用いる乳剤は、潜像が主として粒子表面に形成される所謂表面潜像型乳剤、あるいは潜像が主として粒子内部に形成される所謂内部潜像

である鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの塩もしくは錯塩を挙げることができる。特に上記第Ⅷ族元素は好ましく用いることができる。これ等の化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるがハロゲン化銀に対して $10^{-3}$ ～ $10^{-1}$ モルが好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感および分光増感を施される。

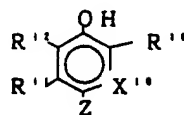
化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感などを単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報明細書の第18頁右下欄～第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

分光増感は、本発明の感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に分光感度を付与する目的で行われる。本発明においては目的とする分光感度に対応する波長域の光を吸収する色素-分光増感色素を添加することで行うことが好まし

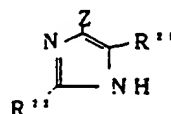
本発明に使用されるシアンカブラー、イエローカブラーは芳香族アミン系発色現像薬の酸化体とカップリングしてシアン、イエローに発色するものであればどのような構造のカブラーであってもかまわない。本発明の効果の点で下記シアン、イエローカブラーを使用するのが好ましい。

シアン色素画像形成層に含まれるシアンカブラーとしては次の一般式[C-I]、[C-II]、[C-III]および[C-IV]で表わされる。

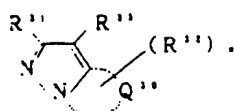
一般式[C-I]



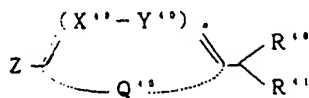
一般式[C-II]



一般式[C-III]



一般式 [C-IV]



式中、Zは水素原子または現像主薬の酸化体とのカップリング反応時に離脱可能な基を表わす。

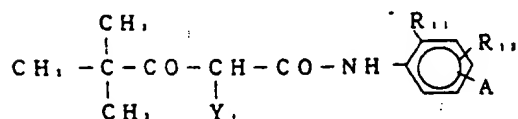
R'は $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{R}''$ 、

$-\text{C}(=\text{O})-\text{R}''$ 、または $-\text{SO}_2-\text{R}''$ を表わす。ここでR'、R''、R'''およびR''は脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、置換基を有してよいアミノ基を表わす。R'とR''はさらに脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、ヘテロ環オキシ基を表わす。R'''は水素原子、脂肪族基またはR''で定義した基を

置換基を表わす。ただし、R'とR''のうち少なくとも一方は電子吸引基を表わす。mが2の時、2個のX''および2個のY''は互いに同一でも異なってもよい。

一般式 [C-III]、[C-IV] でいう電子吸引基とは、ハメットの置換基定数σの値が0より大きな値である置換基を表わす。

一般式 (Y)



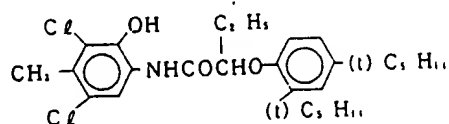
式中、R<sub>11</sub>はハロゲン原子、アルコキシ基、トリフルオロメチル基またはアリアル基を表し、R<sub>12</sub>は水素原子、ハロゲン原子またはアルコキシ基を表す。Aは $-\text{NHCOR}_{11}$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{NHR}_{11}$ 、 $-\text{COOR}_{11}$ 、 $-\text{SO}_2-\text{N}-\text{R}_{11}$ を表わす。但し、R<sub>11</sub>とR<sub>12</sub>はそれぞれアルキル基、アリアル基またはアシル基を表す。Y<sub>1</sub>は離脱基を表す。

表わす。R'''は水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、脂肪族オキシ基またはR''で定義した基を表わす。X''は $=\text{CH}-$ または $=\text{N}-$ を表わす。R'とR''が互いに結合して5〜7員環を形成してもよい。R'とR''は同一でも異なってもよく、いずれも芳香族基、ヘテロ環基であるか、少なくとも一方が電子吸引基である置換基を表わす。Q''は含窒素複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。R'、R''およびR'''は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または置換基を表わす。R'とR''はさらにR'とR''の少なくとも一つはZで定義した基を表わす。nは1または2を表わす。nが2の時2個のR''は同一でも異なってもよい。ただし、R'、R''およびR'''のうち少なくとも一つは電子吸引基である。Q''は $=\text{N}-\text{Y}''$ 、 $=\text{C}-\text{Y}''$ 残基とともにヘテロ環もしくは芳香族基を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。X''およびY''は窒素原子または置換基を有してよいメチン基を表わし、mは1または2を表わす。R'とR''

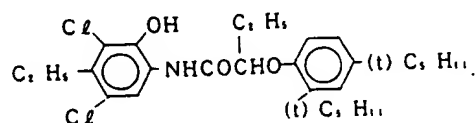
R<sub>11</sub>とR<sub>12</sub>、R<sub>11</sub>の置換基としては、一般式 (I a~I e) のR、R'、R''で定義された置換基を表わし、離脱基Y<sub>1</sub>は好ましくは酸素原子もしくは窒素原子のいずれかで離脱する型のものであり、窒素原子離脱型が特に好ましい。

シアンカプラー、イエローカプラーとして代表的な化合物を以下に挙げる

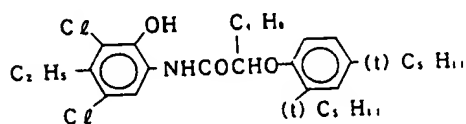
(C-1)



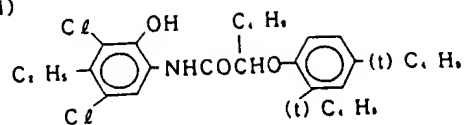
(C-2)



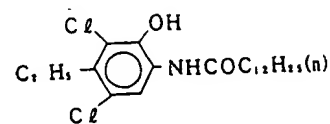
(C-3)



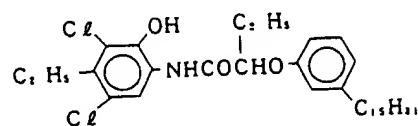
(C-4)



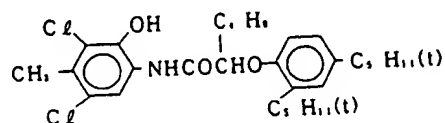
(C-5)



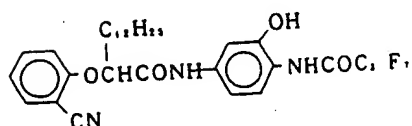
(C-6)



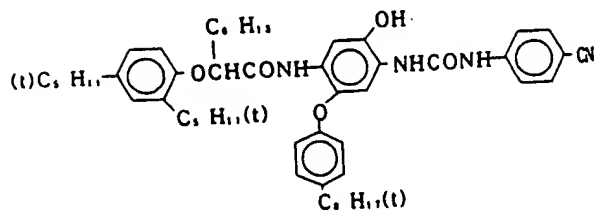
(C-7)



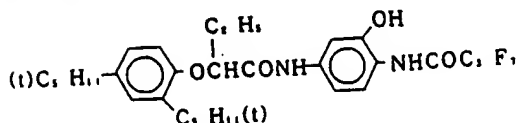
(C-8)



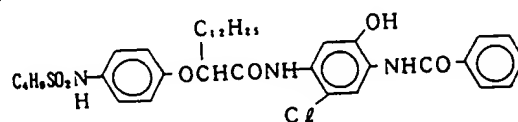
(C-9)



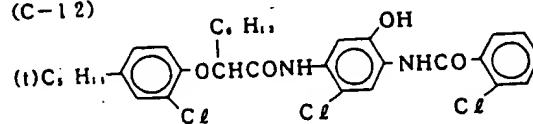
(C-10)



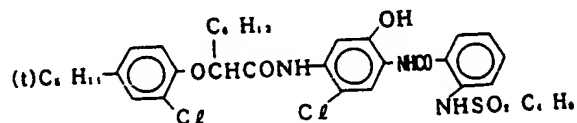
(C-11)



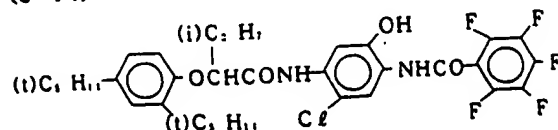
(C-12)



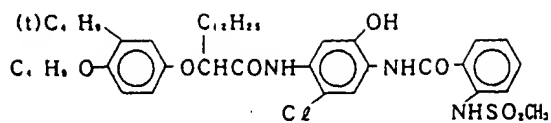
(C-13)



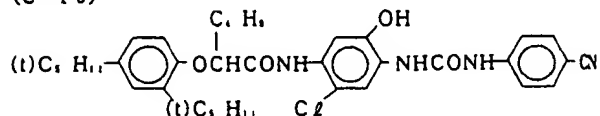
(C-14)



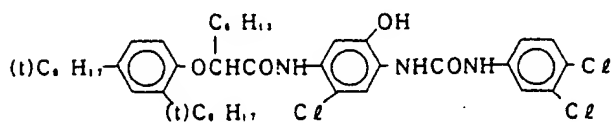
(C-15)



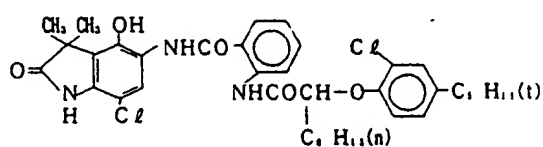
(C-16)



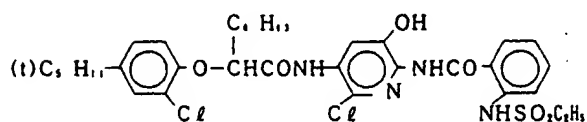
(C-17)



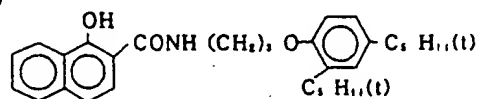
(C-18)



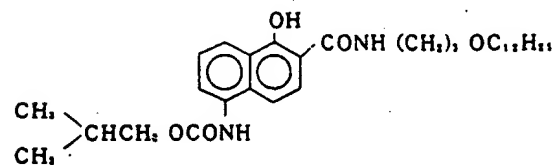
(C-22)



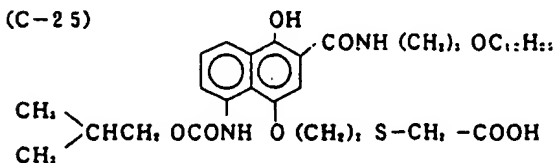
(C-23)



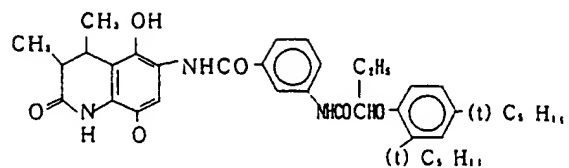
(C-24)



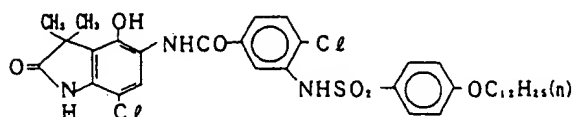
(C-25)



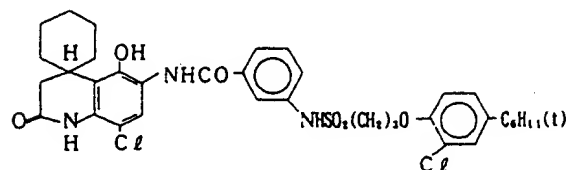
(C-19)



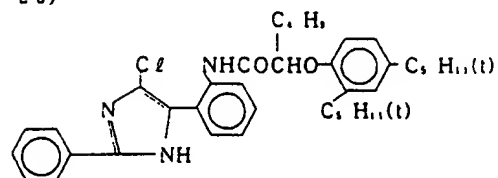
(C-20)



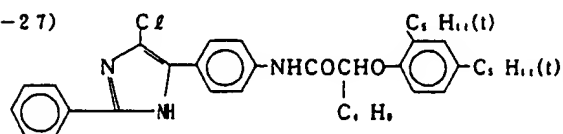
(C-21)



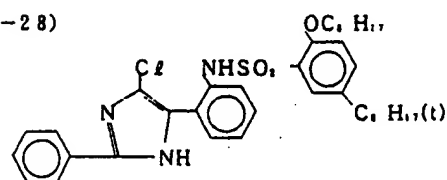
(C-26)



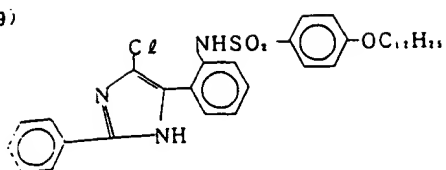
(C-27)



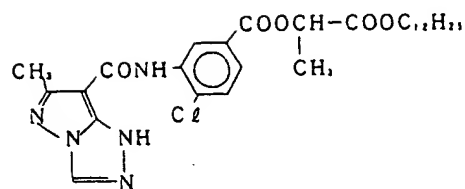
(C-28)



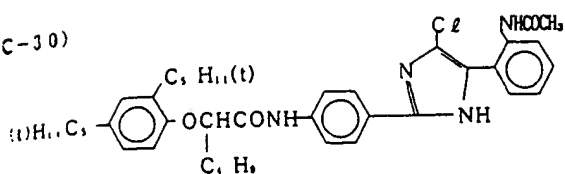
(C-29)



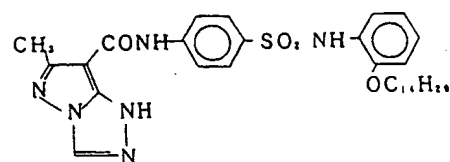
(C-32)



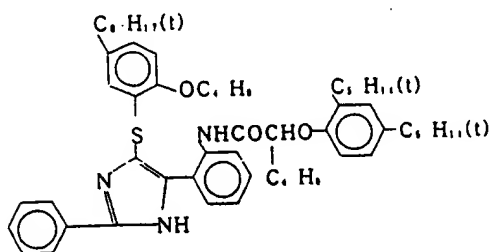
(C-30)



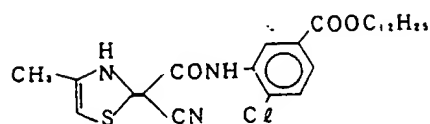
(C-33)



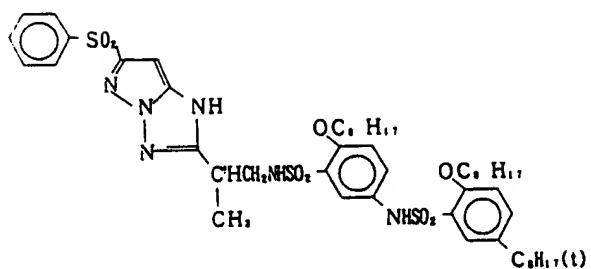
(C-31)



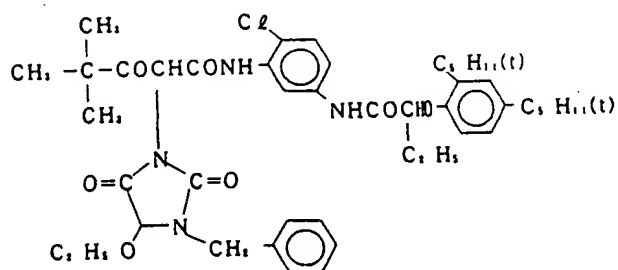
(C-34)



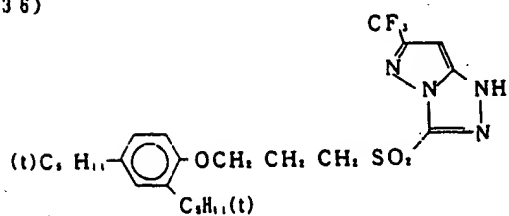
(C-35)



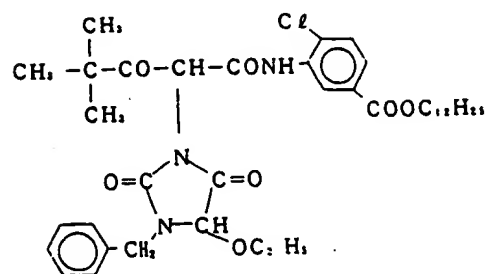
(Y-1)



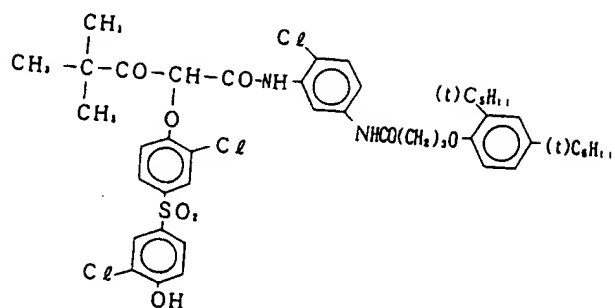
(C-36)



(Y-2)



(Y-3)



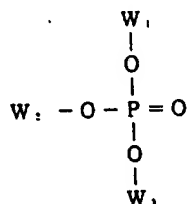
これらのシアンカブラーは、米国特許2,369,929号、同4,511,647号、同2,772,162号、同4,500,653号、同4,564,586号、欧州特許出願公開EP0,249,453A2号、特開昭61-390441号、同61-153640号、同62-257158号等に記載された方法、およびそれに準じた方法で合成することができる。

一方、イエローカブラーは、例えば特公昭51-10783号、同51-33410号、同52-25733号、特開昭47-26133号、同48-73147号、同51-102636号、同50-130442号、同50-6341号、同50-123342号、同51-21827号、同50-87650号、同52-82424号、同52-115219号、英国特許1425020号、西独特許1547868号、西独出願公開2219917号、同2261361号、同2414006号、欧州特許272041号、同249473号、特開昭63-43144号等に記載

このようなカブラーの分散媒としては誘電率(25℃)2~20、屈折率(25℃)1.5~1.7の高沸点有機溶媒および/または水不溶性高分子化合物を使用するのが好ましい。特に好ましくは誘電率6.5以下の高沸点有機溶媒である。

高沸点有機溶媒として、好ましくは次の一般式(A)~(E)で表される高沸点有機溶媒が用いられる。

一般式(A)



一般式(B)



一般式(C)

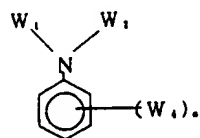


された方法およびそれに準じて合成することができる。

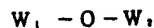
上記一般式(C-1)~(Y)で表されるカブラーは、感光層を構成するハロゲン化銀乳剤層中に、通常ハロゲン化銀1モル当たり0.1~1.0モル、好ましくは0.1~0.5モル含有される。

本発明において、前記カブラーを感光層に添加するためには、公知の種々の技術を適用することができる。通常、オイルプロテクト法として公知の水中油的分散法により添加することができ、溶媒に溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液に乳化分散させる。あるいは界面活性剤を含むカブラー溶液中に水あるいはゼラチン水溶液を加え、転相を伴って水中油的分散物としてもよい。またアルカリ可溶性のカブラーは、いわゆるフィッシャー分散法によっても分散できる。カブラー分散物から、蒸留、ヌードル水洗あるいは限外透過などの方法により、低沸点有機溶媒を除去した後、写真乳剤と混合してもよい。

一般式(D)



一般式(E)



(式中、 $W_1$ 、 $W_2$ 、及び $W_3$ はそれぞれ置換もしくは無置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はヘテロ環基を表わし、 $W_3$ は $W_1$ 、 $OW_1$ 、または $S-W_1$ を表わし、 $n$ は、1ないし5の整数であり、 $n$ が2以上の時は $W_1$ は互いに同じでも異なつていてもよく、一般式(E)において、 $W_1$ と $W_2$ が縮合環を形成してもよい)。

本発明に用いうる高沸点有機溶媒は、一般式(A)ないし(E)以外でも融点が100℃以下、沸点が140℃以上の水と非混和性の化合物で、カブラーの良溶媒であれば使用できる。高沸点有

沸点有機溶媒の沸点は、好ましくは160℃以上であり、より好ましくは170℃以上である。

これらの高沸点有機溶媒の詳細については、特開昭62-215272号公開明細書の第137頁右下欄～144頁右上欄に記載されている化合物が特に好ましい。

また、これらのカプラーは前記の高沸点有機溶媒の存在下でまたは不存在下でローダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,716号）に含浸させて、または水不溶性且つ有機溶媒可溶性のポリマーに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させる事ができる。

好ましくは国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体または共重合体が用いられ、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定化等の上で好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

00,453号、同第2,701,197号、同第2,728,659号、同第2,732,300号、同第2,735,765号、同第3,982,944号、同第4,430,425号、英国特許第1,363,921号、米国特許第2,710,801号、同第2,816,028号などに、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシクマラン類、スピロクロマン類は米国特許第3,432,300号、同第3,573,050号、同第3,574,627号、同第3,698,909号、同第3,764,337号、特開昭52-152225号などに、スピロインダン類は米国特許第4,360,589号に、p-アルコキシフェノール類は米国特許第2,735,765号、英国特許第2,066,975号、特開昭59-10539号、特公昭57-19765号などに、ヒンダードフェノール類は米国特許第3,700,455号、特開昭52-72224号、米国特許4,228,235号、特公昭52-6623号などに、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベン

本発明の感光材料には、一般式(II)、(III)で表わされる化合物と公知の種々の褪色防止剤を併用することができる。即ち、シアン、マゼンタ及び／又はイエロー画像用の有機褪色防止剤としてはハイドロキノン類、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシクマラン類、スピロクロマン類、p-アルコキシフェノール類、ビスフェノール類を中心としたヒンダードフェノール類、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類、ヒンダードアミン類およびこれら各化合物のフェノール性水酸基をシリル化、アルキル化したエーテルもしくはエステル誘導体が代表例として挙げられる。また、(ビスサリチルアルドキシマト)ニツケル錯体および(ビス-N,N-ジアルキルジチオカルバマト)ニツケル錯体に代表される金属錯体なども使用できる。

有機褪色防止剤の具体例は以下の特許の明細書に記載されている。

ハイドロキノン類は米国特許第2,360,290号、同第2,418,613号、同第2,7

ゼン類、アミノフェノール類はそれぞれ米国特許第3,457,079号、同第4,332,886号、特公昭56-21144号などに、ヒンダードアミン類は米国特許第3,336,135号、同第4,268,593号、英国特許第1,326,889号、同第1,354,313号、同第1,410,846号、特公昭51-1420号、特開昭58-114036号、同第59-53846号、同第59-78344号などに、金属錯体は米国特許第4,050,938号、同第4,241,155号、英国特許第2,027,731(A)号などにそれぞれ記載されている。これらの化合物は、それぞれ対応するカラーカプラーに対し通常5ないし100重量%をカプラーと共に乳化して感光層に添加することにより、目的を達成することができる。シアン色素像の熱および特に光による劣化を防止するためには、シアン色素層およびそれに隣接する両側の層に紫外線吸収剤を導入することがより効果的である。

紫外線吸収剤としては、一般式(UV)で示し

た化合物が好ましい。

本発明に用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染料、ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。

本発明の感光材料の乳剤層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイド単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明においてゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・ヴァイス著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン（アカデミック・プレス、19

本発明に使用する「反射支持体」とは、反射性を高めてハロゲン化銀乳剤層に形成された色素画像を鮮明にするものをいい、このような反射支持体には、支持体上に酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等の光反射物質を分散含有する疎水性樹脂を被覆したものや光反射性物質を分散含有する疎水性樹脂を支持体として用いたものが含まれる。例えば、バライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン系合成紙、反射層を併設した、或は反射性物質を併用する透明支持体、例えばガラス板、ポリエチレンテレフレート、三酢酸セルロースあるいは硝酸セルロースなどのポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、塩化ビニル樹脂等がある。

その他の反射型支持体として、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体を用いることができる。金属表面は可視波長域における分光反射率が0.5以上のものがよく、また金属表面は可視波長域において拡散反射性

64年発行)に記載がある。

本発明に用いる支持体としては通常、写真感光材料に用いられているセルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフレートなどの透明フィルムや反射型支持体を使用できる。本発明の目的にとっては、反射支持体の使用がより好ましい。

にするのがよい。該金属としてはアルミニウム、銅、銀、マグネシウムまたはその合金などを用い、表面は圧延、蒸着、或いはメッキなどで得た金属板、金属箔、または金属薄層の表面であってよい。なかでも、他の基質に金属を蒸着して得るのがよい。金属表面の上には、耐水性樹脂とくに熱可塑性樹脂層を設けるのが好ましい。本発明の支持体の金属表面をもつ側の反対側には帯電防止層を設けるのがよい。このような支持体の詳細については、例えば、特開昭61-210346号、同63-24247号、同63-24251号や同63-24255号などに記載されている。

これらの支持体は使用目的によって適宜選択できる。

光反射性物質としては、界面活性剤の存在下に白色顔料を十分に混練するのがよく、また顔料粒子の表面を2~4価のアルコールで処理したものをを用いるのが好ましい。

白色顔料微粒子の規定された単位面積当りの占有面積比率(%)は、最も代表的には観察された

面積を、相接する  $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$  の単位面積に区分し、その単位面積に投影される微粒子の占有面積比率(%) ( $R_i$ ) を測定して求めることが出来る。占有面積比率(%) の変動係数は、 $R_i$  の平均値( $\bar{R}$ ) に対する  $R_i$  の標準偏差  $s$  の比  $s/\bar{R}$  によって求めることが出来る。対象とする単位面積の個数 ( $n$ ) は6以上が好ましい。従って変動係数  $s/\bar{R}$  は

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n-1}} / \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n}$$

によって求めることが出来る。

本発明において、顔料の微粒子の占有面積比率(%) の変動係数は0.15以下とくに0.12以下が好ましい。0.08以下の場合、実質上粒子の分散性は「均一である」ということができる。

必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N, N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主剤、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-тетраметиленホスホン酸、エチレンジア

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主剤を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主剤としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩が挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また

ミンोज(0-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げる事ができる。

また反転処理を実施する場合は通常黑白現像及び反転処理を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像主剤を単独であるいは組み合わせで用いることができる。

これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3ℓ以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500mℓ以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義す

る開口率で表わすことができる。即ち、

$$\frac{\text{開口率} - \text{処理液と空気との接触面積 (cm}^2\text{)}}{\text{処理液の容量 (cm}^3\text{)}}$$

上記開口率は、0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001~0.05である。

このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に浮き蓋等の遮蔽物を設けるほかに、特願昭62-241342号に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現像処理方法等を挙げることができる。

開口率を低減させることは、発色現像及び黑白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化等のすべての工程において適用することが好ましい。

また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

発色現像処理の時間は、通常2~5分の間で設定されるが、高温、高pHとし、かつ発色現像主

ノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(Ⅲ)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0~8.0であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号、リサーチ・ディスクロージャー№17,129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；特開昭58-16235号に記載の沃化物質；西独特許第2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号に記

載を高濃度を使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に行なわれてもよいし(漂白定着処理)、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じて任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(Ⅲ)などの多価金属の化合物等が用いられる。代表的漂白剤としては鉄(Ⅲ)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩を始めとするアミ

ノポリアミン化合物類；臭化物イオン等が使用できる。ながでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大い観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感光材料中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物質等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩、p-トルエンスルフィン酸の如きスルフィン酸類あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが

一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカブラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第54巻、p. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアズロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、

こともできる。

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種ブレカーサーを用いるのが好ましい。例えば、米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャー14,850号及び同15,159号記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号等に記載されて

その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防黴の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9であり、好ましくは5～8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防黴剤を加える

いる。

本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の節銀のため西独特許第2,226,770号または米国特許第3,674,499号に記載のコバルト捕力もしくは過酸化水素捕力を用いた処理を行ってもよい。

## (実施例)

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

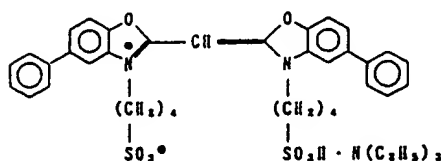
## 実施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に以下に示す層構成の多層カラー印画紙を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

## 第一層塗布液調製

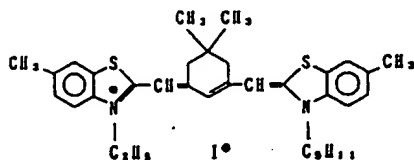
イエローカブラー (ExY) 19.1 g および色像安定剤 (Cpd-1) 4.4 g および (Cpd-7) 1.8 g に酢酸エチル 27.2 cc および溶媒 (Solv-3) と (Solv-6) 各 4.1 g を加え溶解し、この溶液を 10% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 8 cc を含む 10% ゼラチン水溶液 185 cc に乳化分散させた。一方、塩臭化銀乳剤 (臭化銀 80.0 モル%、立方体; 平均粒子サイズ 0.85  $\mu$ m、変動係数 0.08 のものと、臭化銀 80.0%、立方体; 平均粒子サイズ 0.62  $\mu$ m、変動係数 0.07 のものとを 1 : 3 の割合 (Ag モル比) で混合) を硫酸増感したものに、下記に示す青感性増感色素を銀 1 モル当たり  $5.0 \times 10^{-4}$  モル加えたも

および



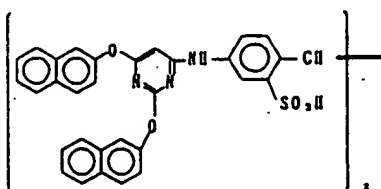
(ハロゲン化銀 1 モル当たり  $7.0 \times 10^{-3}$  モル)

## 赤感性乳剤層



(ハロゲン化銀 1 モル当たり  $0.9 \times 10^{-4}$  モル)

赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物をハロゲン化銀 1 モル当たり  $2.6 \times 10^{-3}$  モル添加した。

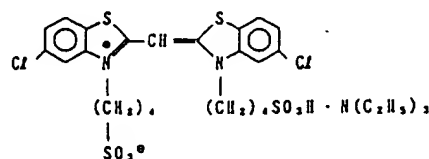


のを調製した。前記の乳化分散物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。

第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては 1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。

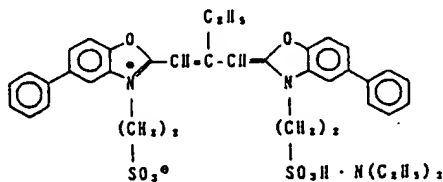
各層の分光増感色素として下記のものを用いた。

## 青感性乳剤層



(ハロゲン化銀 1 モル当たり  $5.0 \times 10^{-4}$  モル)

## 緑感性乳剤層



(ハロゲン化銀 1 モル当たり  $4.0 \times 10^{-4}$  モル)

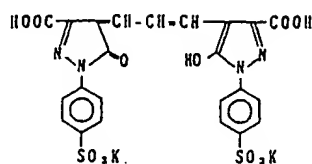
また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀 1 モル当たり  $4.0 \times 10^{-3}$  モル、 $3.0 \times 10^{-3}$  モル、 $1.0 \times 10^{-3}$  モル また 2-メチル-5-ヒオキシルハイドロキノン をそれぞれハロゲン化銀 1 モル当たり  $8 \times 10^{-3}$  モル、 $2 \times 10^{-3}$  モル、 $2 \times 10^{-3}$  モル 添加した。

また青感性乳剤層、緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀 1 モル当たり、 $1.2 \times 10^{-3}$  モル、 $1.1 \times 10^{-3}$  モル 添加した。

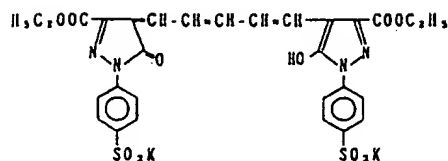
また赤感性乳剤層に対し、下記のメルカプトイミダゾール類をハロゲン化銀 1 モル当たり  $2 \times 10^{-4}$  モル および下記のメルカプトチアジアゾール類をハロゲン化銀 1 モル当たり  $4 \times 10^{-4}$  モル 添加した。



イラジエーション防止のために乳剤層に下記の染料を添加した。



および



(層構成)

以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/ml) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。支持体

ポリエチレンラミネート紙

(第一層側のポリエチレンに白色顔料 (TiO<sub>2</sub>)

と青味染料 (群青) を含む)

第一層 (青感層)

色像安定剤 (Cpd-4)	0.01
色像安定剤 (Cpd-8)	0.03
色像安定剤 (Cpd-9)	0.04
溶媒 (Solv-2)	0.65

第四層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	1.58
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.47
混色防止剤 (Cpd-5)	0.05
溶媒 (Solv-5)	0.24

第五層 (赤感層)

塩化銀乳剤 (AgBr 70 モル%、立方体、平均 粒子サイズ0.49 $\mu$ m、変動係数0.08のものと、 AgBr 70 モル%、立方体、平均粒子サイズ 0.34 $\mu$ m、変動係数0.10のものを1:2の割合 (Agモル比) で混合)	0.23
ゼラチン	1.34
シアネンカブラー (ExC)	0.30

前述の塩化銀乳剤 (AgBr: 80モル%) 0.26

ゼラチン 1.83

イエローカブラー (ExY) 0.83

色像安定剤 (Cpd-1) 0.19

色像安定剤 (Cpd-7) 0.08

溶媒 (Solv-3) 0.18

溶媒 (Solv-6) 0.18

第二層 (混色防止層)

ゼラチン 0.99

混色防止剤 (Cpd-5) 0.08

溶媒 (Solv-1) 0.16

溶媒 (Solv-4) 0.08

第三層 (緑感層)

塩化銀乳剤 (AgBr 90 モル%、立方体、平均

粒子サイズ0.47 $\mu$ m、変動係数0.12のものと、

AgBr 90 モル%、立方体、平均粒子サイズ

0.36 $\mu$ m、変動係数0.09のものを1:1の割合

(Agモル比) で混合) 0.16

ゼラチン 1.79

マゼンタカブラー (ExM) 0.32

色像安定剤 (Cpd-5) 0.17

色像安定剤 (Cpd-7) 0.40

溶媒 (Solv-6) 0.20

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン 0.53

紫外線吸収剤 (UV-1) 0.16

混色防止剤 (Cpd-5) 0.02

溶媒 (Solv-5) 0.08

第七層 (保護層)

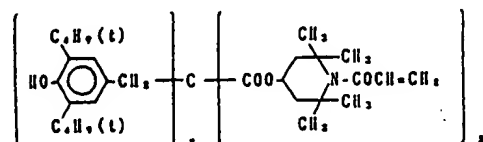
ゼラチン 1.33

ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体

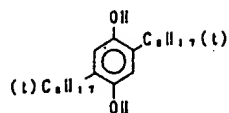
(変成度17%) 0.17

流動パラフィン 0.03

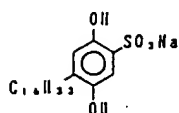
(Cpd-1) 色像安定剤



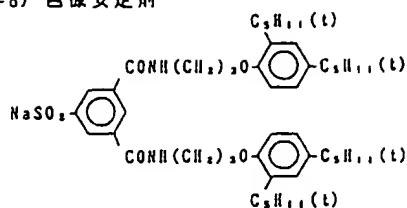
(Cpd-5) 混色防止剤



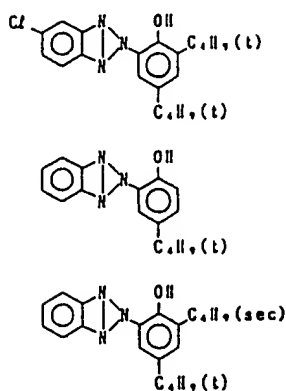
(Cpd-4) 色像安定剤



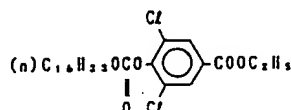
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-6) 色像安定剤

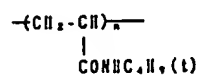


(Cpd-9) 色像安定剤



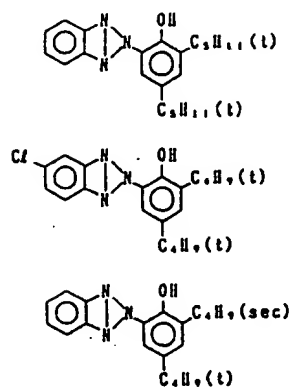
の 2 : 4 : 4 混合物 (重量比)

(Cpd-7) 色像安定剤



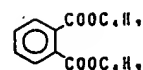
平均分子量 80,000

(UV-1) 紫外線吸収剤

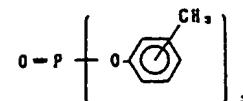
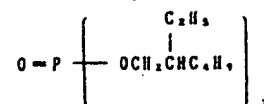


の 4 : 2 : 4 混合物 (重量比)

(Solv-1) 溶媒

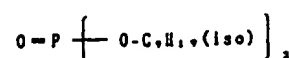


(Solv-2) 溶媒

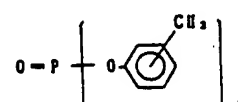


の 2 : 1 混合物 (重量比)

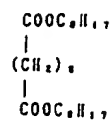
(Solv-3) 溶媒



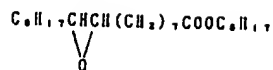
(Solv-4) 溶媒



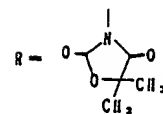
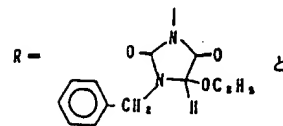
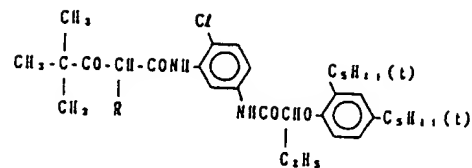
(Solv-5) 溶媒



(Solv-6) 溶媒

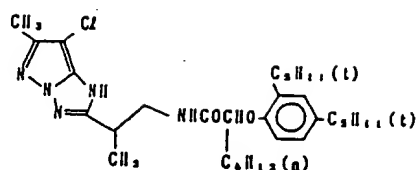


(ExY) イエローカブラー

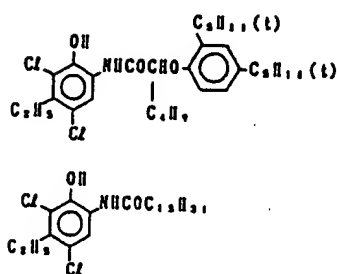


との 1 : 1 混合物 (モル比)

(ExM) マゼンタカブラー



(ExC) シアンカブラー



の 1 : 1 混合物 (モル比)

このようにして作製した多層カラー写真感光材料を試料Aとし、第2表に示すように、第三層のマゼンタカブラーの変更または本発明の一般式(Ⅱ)、(Ⅲ)で表わされる化合物、比較化合物をさらに添加した以外は試料Aとまったく同様にして他の試料を作製した。なお、A<sub>11</sub>~A<sub>15</sub>の試料の作製時、第三層の塩臭化銀乳剤の量を倍使用した。

各試料に感光計(富士写真フイルム株式会社製、FWH型、光源の色温度3200°K)を使用し、センチメートル用3色分解フィルターの階調露光を与えた。この時の露光は0.1秒の露光時間で250CMSの露光量になるように行った。

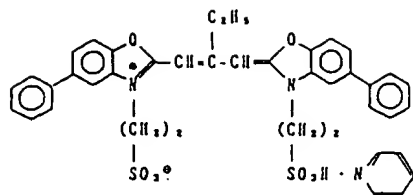
露光の終了した試料は、下記処理工程及び処理液組成の液を使用し、自動現像機を用いて処理を行った。

処理工程	温度	時間
カラー現像	37℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
水洗	24~34℃	3分



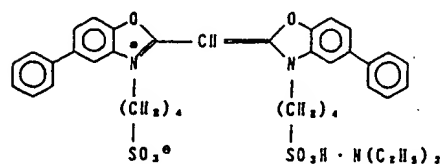


## 緑感性乳剤層



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては  $4.0 \times 10^{-4}$  モル、小サイズ乳剤に対しては  $5.6 \times 10^{-4}$  モル)

および

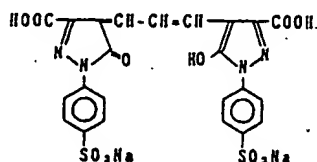


(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては  $7.0 \times 10^{-3}$  モル、また小サイズ乳剤に対しては  $1.0 \times 10^{-3}$  モル)

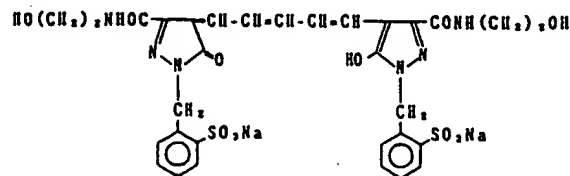
ン化銀 1 モル当たり  $8.5 \times 10^{-3}$  モル、 $7.7 \times 10^{-4}$  モル、 $2.5 \times 10^{-4}$  モル添加した。

また、青感性乳剤層と緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀 1 モル当たり、 $1 \times 10^{-4}$  モルと  $2 \times 10^{-4}$  モル添加した。

イラジエーション防止のために乳剤層に下記の染料を添加した。



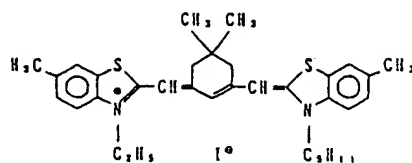
および



(層構成)

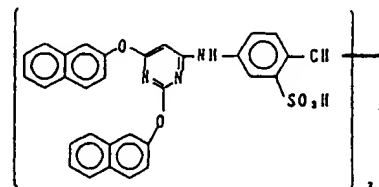
以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/ml)

## 赤感性乳剤層



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては  $0.9 \times 10^{-4}$  モル、また小サイズ乳剤に対しては  $1.1 \times 10^{-4}$  モル)

赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物をハロゲン化銀 1 モル当たり  $2.6 \times 10^{-3}$  モル添加した。



また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲ

を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。支持体

ポリエチレンラミネート紙

(第一層側のポリエチレンに白色顔料 ( $\text{TiO}_2$ ))

と青味染料 (群青) を含む)

## 第一層 (青感層)

前記塩臭化銀乳剤	0.30
ゼラチン	1.86
イエローカブラー (ExY)	0.82
色像安定剤 (Cpd-1)	0.19
溶媒 (Sol v-1)	0.35
色像安定剤 (Cpd-7)	0.06

## 第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.99
混色防止剤 (Cpd-5)	0.08
溶媒 (Sol v-1)	0.16
溶媒 (Sol v-4)	0.08

## 第三層 (緑感層)

塩臭化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ  $0.55 \mu\text{m}$  のものと、 $0.39 \mu\text{m}$  のものと 1 : 3 混合物

(Agモル比)。粒子サイズ分布の変動係数は 0.10と0.08、各乳剤ともAgBr 0.0モル%を粒 子表面に局在含有させた)	0.12
ゼラチン	1.24
マゼンタカブラー (ExH)	0.20
色像安定剤 (Cpd-2)	0.03
色像安定剤 (Cpd-4)	0.02
溶媒 (Solv-2)	0.40
第四層 (紫外線吸収層)	
ゼラチン	1.58
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.47
混色防止剤 (Cpd-5)	0.05
溶媒 (Solv-5)	0.24
第五層 (赤感層)	

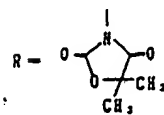
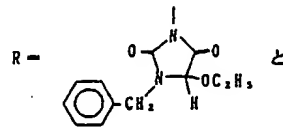
塩化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ0.58 $\mu$ m

のものと、0.45 $\mu$ mのものと1:4混合物

(Agモル比)。粒子サイズ分布の変動係数は

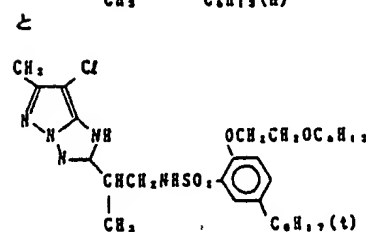
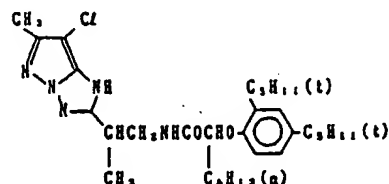
0.09と0.11、各乳剤ともAgBr 0.6モル%を粒  
子表面の一部に局在含有させた)

ゼラチン	1.34
シアソカブラー (ExC)	0.32
色像安定剤 (Cpd-6)	0.17



との1:1混合物 (モル比)

(ExH) マゼンタカブラー



の1:1混合物 (モル比)

色像安定剤 (Cpd-7)	0.40
色像安定剤 (Cpd-8)	0.04
溶媒 (Solv-6)	0.15

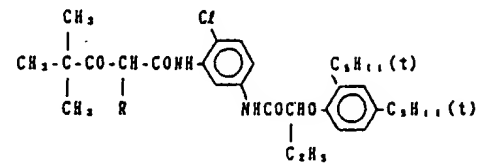
第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0.53
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.16
混色防止剤 (Cpd-5)	0.02
溶媒 (Solv-5)	0.08

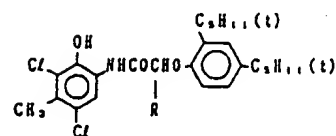
第七層 (保護層)

ゼラチン	1.33
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0.17
流動パラフィン	0.03

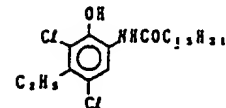
(ExY) イエローカブラー



(ExC) シアソカブラー

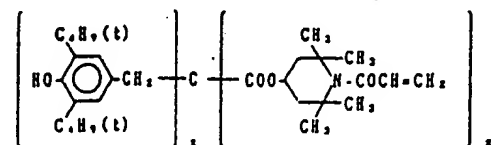

R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>とC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

と

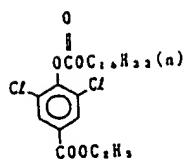


の各々重量で2:4:4の混合物

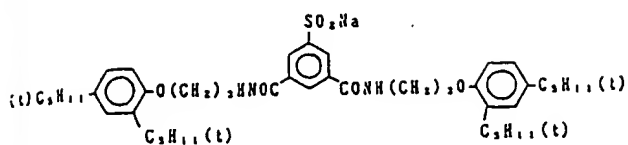
(Cpd-1) 色像安定剤



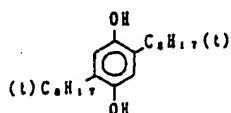
(Cpd-2) 色像安定剤



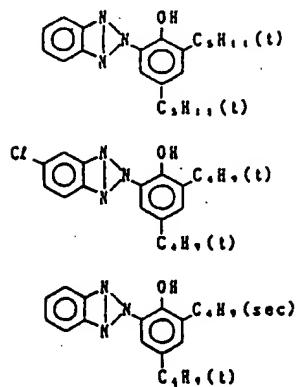
(Cpd-4) 色像安定剤



(Cpd-5) 混色防止剤

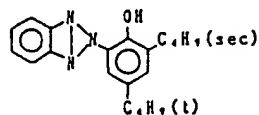
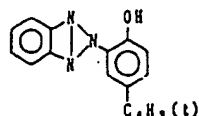
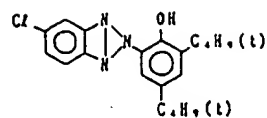


(UV-1) 紫外線吸収剤



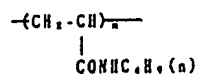
の 4 : 2 : 4 混合物 (重量比)

(Cpd-6) 色像安定剤



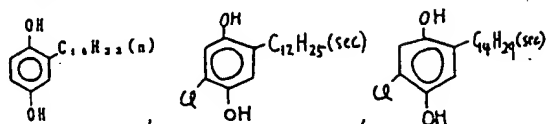
の 2 : 4 : 4 混合物 (重量比)

(Cpd-7) 色像安定剤



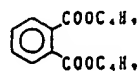
平均分子量 60,000

(Cpd-8) 色像安定剤

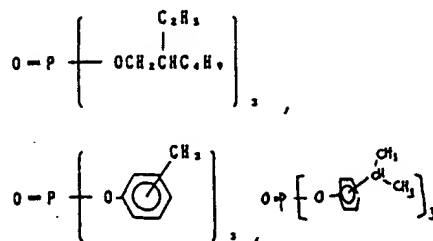


の 1 : 1 : 1 混合物 (重量比)

(Solv-1) 溶媒

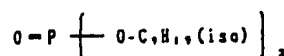


(Solv-2) 溶媒

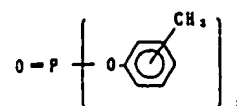


の 1 : 1 : 1 混合物 (容量比)

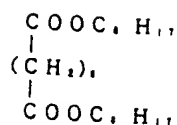
(Solv-3) 溶媒



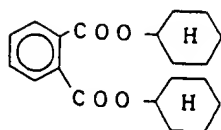
(Solv-4) 溶媒



(Solv-5) 溶媒



(Solv-6) 溶媒



このようにして作製した多層カラー写真感光材料をBとし、第2表に示すような第三層のマゼンタカプラーの変更、または本発明の一般式(II)、(III)で表わされる化合物、比較化合物をさらに加えた以外はBとまったく同様にして他の試料を作製した。なお、試料B<sub>11</sub>~B<sub>14</sub>は第一層のイエローカプラーをY-9に、第五層のシアンカプラーをC-2/C-14/C-18(重量比で1/1/1)にそれぞれE x Y、E x Cと等モルの置換を行なった。

トリエタノールアミン	8.0g	12.0g
塩化ナトリウム	1.4g	—
炭酸カリウム	25g	25g
N-エチル-N-(β-メタ ンスルホンアミドエチル) -3-メチル-4-アミノ アニリン硫酸塩	5.0g	7.0g
N, N-ビス(カルボキシメ チル)ヒドラジン	5.5g	7.0g
蛍光増白剤(WHITEX 4B, 住友化学製)	1.0g	2.0g
水を加えて	1000 ml	1000 ml
pH(25℃)	10.05	10.45

漂白定着液(タンク液と補充液は同じ)

水	400 ml
チオ硫酸アンモニウム(70%)	100 ml
亜硫酸ナトリウム	17g
エチレンジアミン四酢酸鉄(III) アンモニウム	55g

エチレンジアミン四酢酸二ナトリ

まず、各試料に実施例1に記載した方法に準じ露光を与えた。露光の終了した試料は、ペーパー処理機を用いて、次の処理工程でカラー現像のタンク容量の2倍補充するまで、連続処理(ランニングテスト)を実施した。

処理工程	温度	時間	補充液*	タンク容量
カラー現像	35℃	45秒	161ml	17ℓ
漂白定着	30~35℃	45秒	215ml	17ℓ
リンス①	30~35℃	20秒	—	10ℓ
リンス②	30~35℃	20秒	—	10ℓ
リンス③	30~35℃	20秒	350ml	10ℓ
乾燥	70~80℃	60秒		

\*補充量は感光材料1㎡あたり

(リンス③→①への3タンク向流方式とした。)

各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
水	800 ml	800 ml
エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレ ンホスホン酸	1.5g	2.0g

ウム	5g
臭化アンモニウム	40g
水を加えて	1000 ml
pH(25℃)	6.0

リンス液(タンク液と補充液は同じ)

イオン交換水(カルシウム、マグネシウムは各々3ppm以下)

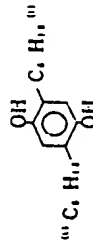
このようにして得られた各試料を実施例1と同様にして、マゼンタ色像の光退色試験を行なった。この結果を第2表に示す。

第 2 表

比較化合物	色像安定剤	色像安定剤 (50%)	備考
マゼンタ	ExM (M-10A-15)	50%	比較例
B <sub>1</sub>	"	50%	"
B <sub>2</sub>	"	50%	"
B <sub>3</sub>	"	50%	"
B <sub>4</sub>	"	50%	"
B <sub>5</sub>	"	50%	"
B <sub>6</sub>	"	50%	"
B <sub>7</sub>	"	50%	"
B <sub>8</sub>	"	50%	"
B <sub>9</sub>	"	50%	"
B <sub>10</sub>	"	50%	"
B <sub>11</sub>	"	50%	"
B <sub>12</sub>	"	50%	"
B <sub>13</sub>	"	50%	"
B <sub>14</sub>	"	50%	"
B <sub>15</sub>	"	50%	"
B <sub>16</sub>	"	50%	"
B <sub>17</sub>	"	50%	"
B <sub>18</sub>	"	50%	"
B <sub>19</sub>	"	50%	"
B <sub>20</sub>	"	50%	"
B <sub>21</sub>	"	50%	"
B <sub>22</sub>	"	50%	"
B <sub>23</sub>	"	50%	"
B <sub>24</sub>	"	50%	"
B <sub>25</sub>	"	50%	"
B <sub>26</sub>	"	50%	"
B <sub>27</sub>	"	50%	"
B <sub>28</sub>	"	50%	"
B <sub>29</sub>	"	50%	"
B <sub>30</sub>	"	50%	"
B <sub>31</sub>	"	50%	"
B <sub>32</sub>	"	50%	"
B <sub>33</sub>	"	50%	"
B <sub>34</sub>	"	50%	"
B <sub>35</sub>	"	50%	"
B <sub>36</sub>	"	50%	"
B <sub>37</sub>	"	50%	"
B <sub>38</sub>	"	50%	"
B <sub>39</sub>	"	50%	"
B <sub>40</sub>	"	50%	"
B <sub>41</sub>	"	50%	"
B <sub>42</sub>	"	50%	"
B <sub>43</sub>	"	50%	"
B <sub>44</sub>	"	50%	"
B <sub>45</sub>	"	50%	"
B <sub>46</sub>	"	50%	"
B <sub>47</sub>	"	50%	"
B <sub>48</sub>	"	50%	"
B <sub>49</sub>	"	50%	"
B <sub>50</sub>	"	50%	"
B <sub>51</sub>	"	50%	"
B <sub>52</sub>	"	50%	"
B <sub>53</sub>	"	50%	"
B <sub>54</sub>	"	50%	"
B <sub>55</sub>	"	50%	"
B <sub>56</sub>	"	50%	"
B <sub>57</sub>	"	50%	"
B <sub>58</sub>	"	50%	"
B <sub>59</sub>	"	50%	"
B <sub>60</sub>	"	50%	"
B <sub>61</sub>	"	50%	"
B <sub>62</sub>	"	50%	"
B <sub>63</sub>	"	50%	"
B <sub>64</sub>	"	50%	"
B <sub>65</sub>	"	50%	"
B <sub>66</sub>	"	50%	"
B <sub>67</sub>	"	50%	"
B <sub>68</sub>	"	50%	"
B <sub>69</sub>	"	50%	"
B <sub>70</sub>	"	50%	"
B <sub>71</sub>	"	50%	"
B <sub>72</sub>	"	50%	"
B <sub>73</sub>	"	50%	"
B <sub>74</sub>	"	50%	"
B <sub>75</sub>	"	50%	"
B <sub>76</sub>	"	50%	"
B <sub>77</sub>	"	50%	"
B <sub>78</sub>	"	50%	"
B <sub>79</sub>	"	50%	"
B <sub>80</sub>	"	50%	"
B <sub>81</sub>	"	50%	"
B <sub>82</sub>	"	50%	"
B <sub>83</sub>	"	50%	"
B <sub>84</sub>	"	50%	"
B <sub>85</sub>	"	50%	"
B <sub>86</sub>	"	50%	"
B <sub>87</sub>	"	50%	"
B <sub>88</sub>	"	50%	"
B <sub>89</sub>	"	50%	"
B <sub>90</sub>	"	50%	"
B <sub>91</sub>	"	50%	"
B <sub>92</sub>	"	50%	"
B <sub>93</sub>	"	50%	"
B <sub>94</sub>	"	50%	"
B <sub>95</sub>	"	50%	"
B <sub>96</sub>	"	50%	"
B <sub>97</sub>	"	50%	"
B <sub>98</sub>	"	50%	"
B <sub>99</sub>	"	50%	"
B <sub>100</sub>	"	50%	"

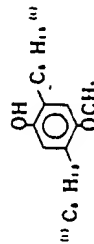
第2表から、一般式(Ⅲ)で表わされる化合物と他の公知の化合物との併用、一般式(Ⅱ)で表わされる化合物どうし、一般式(Ⅲ)で表わされる化合物どうし等の組合せで得られる光堅牢性の改良効果は不十分であり、一般式(Ⅱ)で表わされる化合物と一般式(Ⅲ)で表わされる化合物を組合せることによつて初めて著しい光堅牢化が達成されることがわかる。この時に得られた光堅牢化のレベルは同時に行なつた第一層のイエロー、第五層のシアンの光堅牢化のレベルにほぼ匹敵することがわかつた。

比較化合物 (a)



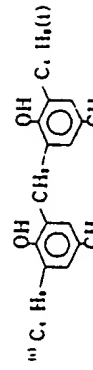
特開第2-85247号、同第2-98552号記載の化合物

比較化合物 (c)



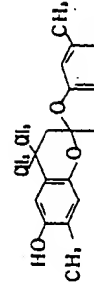
特開第2-85247号、同第2-98552号記載の化合物

比較化合物 (b)



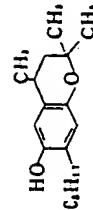
特開第2-88103号、同第2-85247号、同第2-98552号記載の化合物

比較化合物 (d)



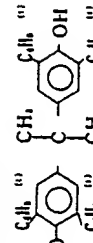
米国特許第4,588,679号、同第2-98552号記載の化合物

比較化合物 (e)



特開第2-85247号、同第2-98552号記載の化合物

比較化合物 (f)



特開第2-85247号、同第2-98552号記載の化合物

### 実施例 3

ポリエチレンで両面ラミネートし、裏面をコロナ放電処理した紙支持体の上に以下に示す層構成の多層カラー印画紙を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

#### 第一層塗布液調製

イエローカブラー (ExY) 60.0 g および褪色防止剤 (Cpd-1) 28.0 g に酢酸エチル 150cc および溶媒 (SolV-3) 1.0cc と溶媒 (SolV-4) 3.0cc を加え溶解し、この溶液をドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む10%ゼラチン水溶液 450cc に添加した後、超音波ホモジナイザーにて分散し、得られた分散液を、下記増感性増感色素を含有する塩化銀乳剤 (臭化銀 0.7モル%) 420 g に混合溶解して第一層塗布液を調製した。

第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1, 2-ビス (ビニルスルホン) エタンを用いた。

以下に示す増感性増感色素としては下記のものを用いた。

用いた。

青感性乳剤層；アンヒドロ-5, 5'-ジクロロ-3, 3'-ジスルホエチルチアシアニンヒドロオキシド

緑感性乳剤層；アンヒドロ-9-エチル-5, 5'-ジフェニル-3, 3'-ジスルホエチルオキサカルボシアニンヒドロオキシド

赤感性乳剤層；3, 3'-ジエチル-5-メトキシ-9, 11-ネオペンチルチアジカルボシアニンヨージド

また各乳剤層の安定剤として下記の物を用いた。

1-(2-アセトアミノフェニル)-5-メルカプトテトラゾール	7	混合物 (モル比)
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	2	
1-(p-メトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール	1	

またイラジエーション防止染料として下記の物

を用いた。

(3-カルボキシ-5-ヒドロキシ-4-(3-(3-カルボキシ-5-オキソ-1-(2, 5-ビスルホナトフェニル)-2-ピラズリン-4-イリデン)-1-プロベニル)-1-ピラズリル) ベンゼン-2, 5-ジスルホナート-ジナトリウム塩

N, N'-(4, 8-ジヒドロキシ-9, 10-ジオキソ-3, 7-ジスルホナトアンスラセン-1, 5-ジイル) ビス(アミノメタンスルホナート)-テトラナトリウム塩

(3-シアノ-5-ヒドロキシ-4-(3-(3-シアノ-5-オキソ-1-(4-スルホナトフェニル)-2-ピラズリン-4-イリデン)-1-ペンタニル)-1-ピラズリル) ベンゼン-4-スルホナート-ナトリウム塩

(層構成)

以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/m) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

#### 支持体

ポリエチレンで両面ラミネートし、表面をコロナ放電処理した紙支持体

#### 第一層 (青感層)

前述の塩臭化銀乳剤 (AgBr 0.7モル%、立方体、平均粒子サイズ 0.9 $\mu$ m)

ゼラチン	1.80
イエローカブラー (ExY)	0.60
褪色防止剤 (Cpd-1)	0.28
溶媒 (Solv-3)	0.01
溶媒 (Solv-4)	0.03

#### 第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.80
褪色防止剤 (Cpd-2)	0.055
溶媒 (Solv-1)	0.03
溶媒 (Solv-2)	0.15

#### 第三層 (緑感層)

前述の塩臭化銀乳剤 (AgBr 0.7モル%、立方体、平均粒子サイズ 0.45 $\mu$ m)

ゼラチン	1.86
------	------

マゼンタカブラー (ExM)	0.27
溶媒 (Solv-1)	0.2
溶媒 (Solv-2)	0.03

#### 第四層 (混色防止層)

ゼラチン	1.70
褪色防止剤 (Cpd-2)	0.065
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.45
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.23
溶媒 (Solv-1)	0.05
溶媒 (Solv-2)	0.05

#### 第五層 (赤感層)

前述の塩臭化銀乳剤 (AgBr 4モル%、立方体、平均粒子サイズ 0.5 $\mu$ m)

ゼラチン	1.80
シアンカブラー (ExC-1)	0.26
シアンカブラー (ExC-2)	0.12
褪色防止剤 (Cpd-1)	0.20
溶媒 (Solv-1)	0.16

溶媒 (Solv-2)	0.09	(5, 1-C) - 1, 2, 4-トリアゾール
発色促進剤 (Cpd-5)	0.15	(ExC-1) シアンカブラー
第六層 (紫外線吸収層)		2-ペンタフルオロベンズアミド-4-クロ
ゼラチン	0.70	ロ-5 (2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェ
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.26	ノキシ)-3-メチルブチルアミドフェノール
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.07	(ExC-2) シアンカブラー
溶媒 (Solv-1)	0.30	2, 4-ジクロロ-3-メチル-6-(α-
溶媒 (Solv-2)	0.09	(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ) ブチ
第七層 (保護層)		ルアミド) フェノール
ゼラチン	1.07	(Cpd-1) 褪色防止剤
(ExY) イエローカブラー		$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-} \\   \\ \text{CONHC}_6\text{H}_4\text{(n)} \end{array}$ 平均分子量 80,000
α-ビバリル-α-(3-ベンジル-1-ヒ		(Cpd-2) 混色防止剤
ダントイニル)-2-クロロ-5-(β-(ド		2, 5-ジ-tert-オクチルハイドロキノ
デシルスルホニル) ブチルアミド) アセトアニ		
リド		
(ExH) マゼンタカブラー		
7-クロロ-6-イソプロピル-3-(3-		
((2-ブトキシ-5-tert-オクチル) ベン		
ゼンスルホニル) プロピル)-1H-ピラゾ		
(Cpd-5) 発色促進剤		(5, 1-C) - 1, 2, 4-トリアゾール
p-(p-トルエンスルホンアミド) フェニ		(ExC-1) シアンカブラー
ロードデカン		2-ペンタフルオロベンズアミド-4-クロ
(Solv-1) 溶媒		ロ-5 (2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェ
ジ(2-エチルヘキシル) フタレート		ノキシ)-3-メチルブチルアミドフェノール
(Solv-2) 溶媒		(ExC-2) シアンカブラー
ジブチルフタレート		2, 4-ジクロロ-3-メチル-6-(α-
(Solv-3) 溶媒		(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ) ブチ
ジ(1-ノニル) フタレート		ルアミド) フェノール
(Solv-4) 溶媒		(Cpd-1) 褪色防止剤
N, N-ジエチルカルボンアミド-メトキシ		$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-} \\   \\ \text{CONHC}_6\text{H}_4\text{(n)} \end{array}$ 平均分子量 80,000
-2, 4-ジ-tert-アミルベンゼン		(Cpd-2) 混色防止剤
(UV-1) 紫外線吸収剤		2, 5-ジ-tert-オクチルハイドロキノ
2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-		
アミルフェニル) ベンゾトリアゾール		
(UV-2) 紫外線吸収剤		
2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-		
ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール		

このようにして作成した試料をCとし、第三層に50モル%の(Ⅱ-1)と50モル%の(Ⅲ-1)、(Ⅲ-3)、(Ⅲ-15)、(Ⅲ-18)、(Ⅲ-32)、(Ⅲ-34)、(Ⅲ-35)または(Ⅲ-39)とを併用して添加した以外は試料Cと同様にして他の試料を作成した。

これらの試料に実施例1に記載した方法で露光を与え、別途上記感光材料に像様露光を与えた試料をペーパー処理機を使用して、下記処理工程でカラー現像のタンク容量の2倍補充するまで連続処理(ランニングテスト)を行ってから、処理して色像を得た。

処理工程	温度	時間	補充液*	タンク容量
カラー現像	35℃	45秒	161ml	17 ℓ
漂白定着	30~36℃	45秒	215ml	17 ℓ
安定①	30~37℃	20秒	—	10 ℓ
安定②	30~37℃	20秒	—	10 ℓ
安定③	30~37℃	20秒	—	10 ℓ
安定④	30~37℃	30秒	248ml	10 ℓ
乾燥	70~85℃	60秒		

pH (25℃) 10.05 10.45

漂白定着液(タンク液と補充液は同じ)

水 400ml  
チオ硫酸アンモニウム(70%) 100ml

このようにして得られた各試料を実施例1と同様にして、マゼンタ色像の光退色試験を行なったところ、実施例1や2と同様に本発明の一般式(Ⅱ)で表わされる化合物と一般式(Ⅲ)で表わされる化合物とを併用した試料はいずれも初濃度1.5と0.5における色素残存率はほぼ等しく、しかもこれらの化合物を添加することによって大巾に光堅牢性が改良されることがわかった。

(発明の効果)

本発明による式(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)の化合物を組合せて用いることによって、色再現性がよく、しかも高発色濃度部から低発色濃度部にわたる全発色濃度域において光堅牢性が優れ、更にステインの発生も少ないカラー写真が得られる。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

\*感光材料1㎡あたりの補充量

(安定④→①への4タンク向流方式とした。)

各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
水	800 ml	800 ml
エチレンジアミン四酢酸	2.0g	2.0g
5, 6-ジヒドロキシベンゼン-1, 2, 4-		
トリスルホン酸	0.3g	0.3g
トリエタノールアミン	8.0g	8.0g
塩化ナトリウム	1.4g	—
炭酸カリウム	25 g	25 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.0g	7.0g
ジエチルヒドロキシルアミン	4.2g	6.0g
蛍光増白剤(4, 4'-ジアミノスチルベン系)	2.0g	2.5g
水を加えて	1000 ml	1000 ml

## 手続補正書

平成2年2月22日 特許庁長官 殿

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成1年特願第189038号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名称(520) 富士写真フイルム株式会社  
代表者 大 西 賢

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
富士写真フイルム株式会社 東京本  
電話 (406)2537

特許庁

方 印

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

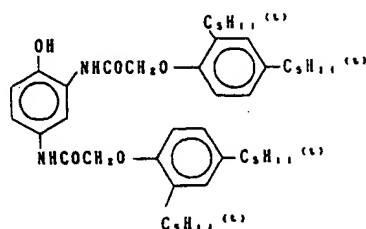
1) 第9頁4行目の

「到った」を

「至った」

と補正する。

2) 第44頁の(II-15)の化学構造式を



と補正する。

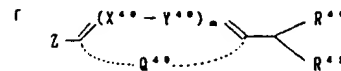
3) 第81頁7行目の「一方」から

81頁9行目の「好ましい」までの

記載を削除する。

4) 第91頁の一般式(C-IV)の化学構造

式を



と補正する。

以上

## 手続補正書



平成2年6月27日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成1年特願第189038号

2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社

電話 (406)2537

方式  
審査

関

特許庁

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の欄を下記のよ  
うに補正する。

(1) 第187頁12行目の後に別紙の記載を挿  
入する。

以上

表

第3層のような組合せの試料を作成した。

これらの試料をセンシトメトリー用の連続ウェッジを使用して露光を与えた後、以下の現像処理工程によって現像処理した。

処理工程

第一現像 (白黒現像)	38℃	75秒
水 洗	38℃	90秒
反転露光	100lux以上	60秒以上
カラー現像	38℃	135秒
水 洗	38℃	45秒
漂白定着	38℃	120秒
水 洗	38℃	135秒
乾 燥		

処理液組成

(第一現像液)

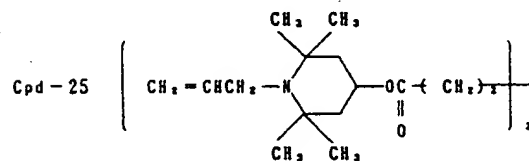
ニトリローN, N, N- トリメチレンホスホン	
酸・五ナトリウム	0.6g
ジエチレントリアミン五 酢酸・五ナトリウム塩	4.0g

## 別紙

本発明は、その他反転カラーペーパーや反転カラーフィルムなどの各種のカラー感光材料にも好ましく適用される。以下のその具体例を実施例で説明する。

## 実施例4

特開平1-158431号の実施例2に記載のカラー写真感光材料 (反転カラーペーパー) を作成した。但し、第6層 (低感度緑感層) と第7層 (高感度緑感層) のそれぞれには、本発明の化合物 (Ⅲ-18) が0.10g/ml含有されているが、更にステイン防止剤として下記のCpd-25をそれぞれ0.01g/mlを添加した。



このようにして作成した試料をDとし、第6層および第7層にマゼンタカプラーに対し50モル%の一般式 (Ⅱ) で表わされる化合物を添加した

亜硫酸カリウム	30.0g
チオシアン酸カリウム	1.2g
炭酸カリウム	35.0g
ハイドロキノノンモノス ルホネート・カリウ ム塩	25.0g
ジエチレングリコール	15.0ml
1-フェニル-4-ヒ ドロキシメチル-4 -メチル-3-ピラ ゾリドン	2.0g
臭化カリウム	0.5g
沃化カリウム	5.0mg
水を加えて	1l

(pH 9.70)

## (カラー現像液)

ベンジルアルコール	15.0ml
ジエチレングリコール	12.0ml
3,6-ジチア-1,8 オクタンジオール	0.2g

ニトリローN, N, N- トリメチレンホス ホン酸・五ナトリウ ム塩	0.5g
ジエチレントリアミン 五酢酸・五ナトリウ ム塩	2.0g
亜硫酸ナトリウム	2.0g
炭酸カリウム	25.0g
ヒドロキシルアミン 硫酸塩	3.0g
N-エチル-N-(β -メタンスルホンア ミドエチル)-3- メチル-4-アミノ アニリン硫酸塩	5.0g
臭化カリウム	0.5g
沃化カリウム	1.0mg
水を加えて	1l

(pH 10.40)

(漂白定着液)

2-メルカプト-1,

3, 4-トリアゾ

ール

1.0 g

エチレンジアミン四

酢酸・二ナトリウ

ム・二水塩

5.0 g

エチレンジアミン四

酢酸・Fe(III)・

アンモニウム水

塩

80.0 g

亜硫酸ナトリウム

15.0 g

チオ硫酸ナトリウム

(700 g/l 液)

160.0 ml

氷酢酸

5.0 ml

水を加えて

1 l

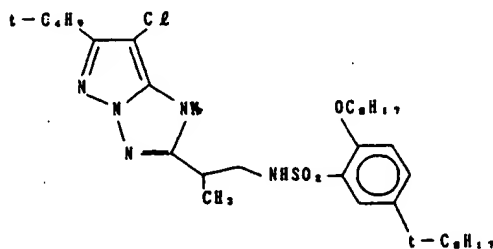
(pH 6.50)

このようにして得られた各試料をキセノンテスター(Xe)(照度20万Lux)で10日間曝射後のマゼンタ色素の残存率を初濃度1.5と0.

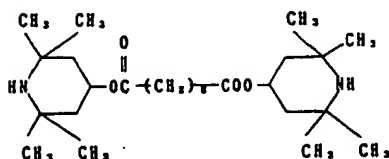
-18)を0.03 g/ml、および第9層(第3緑感乳剤層)には本発明の化合物(III-18)を0.08 g/mlを、更にこれらの各層にそれぞれ、マゼンタカブラーの替りに下記のマゼンタカブラーM-33(0.10 g/ml)を添加し、更に下記のCpd-26(0.05 g/ml)を添加した。

このようにして作成した試料をE.とする。

M-33



Cpd-26



更に、本発明の一般式(II)の化合物を第7、

5で評価した。

この結果を第3表に示す。

第3表

試料	一般式(II)の 色像安定剤	マゼンタ色素残存率(%)		備考
		初濃度1.5	初濃度0.5	
D	—	62	44	比較例
D <sub>1</sub>	II-1	80	81	本発明
D <sub>2</sub>	II-2	82	81	"
D <sub>3</sub>	II-15	83	80	"
D <sub>4</sub>	II-24	82	82	"
D <sub>5</sub>	II-25	80	81	"

第3表から明らかなように本発明の組合せである試料D<sub>1</sub>~D<sub>5</sub>は高濃度、低濃度ともに光堅牢性改良効果に優れている。

## 実施例5

特開平2-854号の実施例1の試料101に従ってカラー感光材料(反転カラーフィルム)を作成した。但し第7層(第1緑感乳剤層)には本発明の化合物(III-18)を0.03 g/ml、第8層(第2緑感乳剤層)にも本発明の化合物(III

8、9層にそれぞれ第4表のように添加して、試料E<sub>1</sub>~E<sub>5</sub>を作成した。

これらの試料をセンチメートル用連続ウェッジを通して露光した後、前記特開平2-854号の実施例1に記載の現像処理工程によって現像した。

このようにして得られた各試料をキセノンテスター(Xe)(照度20万Lux)で4日間曝射後のマゼンタ色素の残存率を初濃度1.5と0.

5で評価した。

この結果を第4表に示す。

第4表

試料	一般式(II)の 色像安定剤(III-18 に対して50 モル%添加)	マゼンタ色素残存率(%)		備考
		初濃度1.5	初濃度0.5	
E	—	50	27	比較例
E <sub>1</sub>	II-1	74	73	本発明
E <sub>2</sub>	II-2	72	73	"
E <sub>3</sub>	II-15	73	70	"
E <sub>4</sub>	II-24	71	71	"
E <sub>5</sub>	II-25	73	72	"

第4表から明らかなように本発明の組合せである試料E<sub>1</sub>～E<sub>5</sub>は高温度、低温度ともに光堅牢性改良効果に優れている。